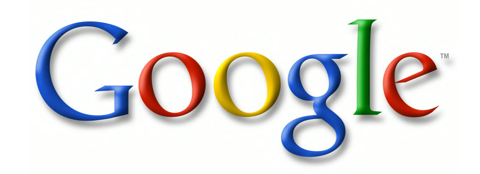
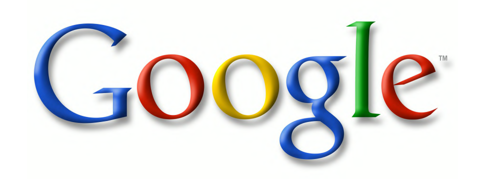
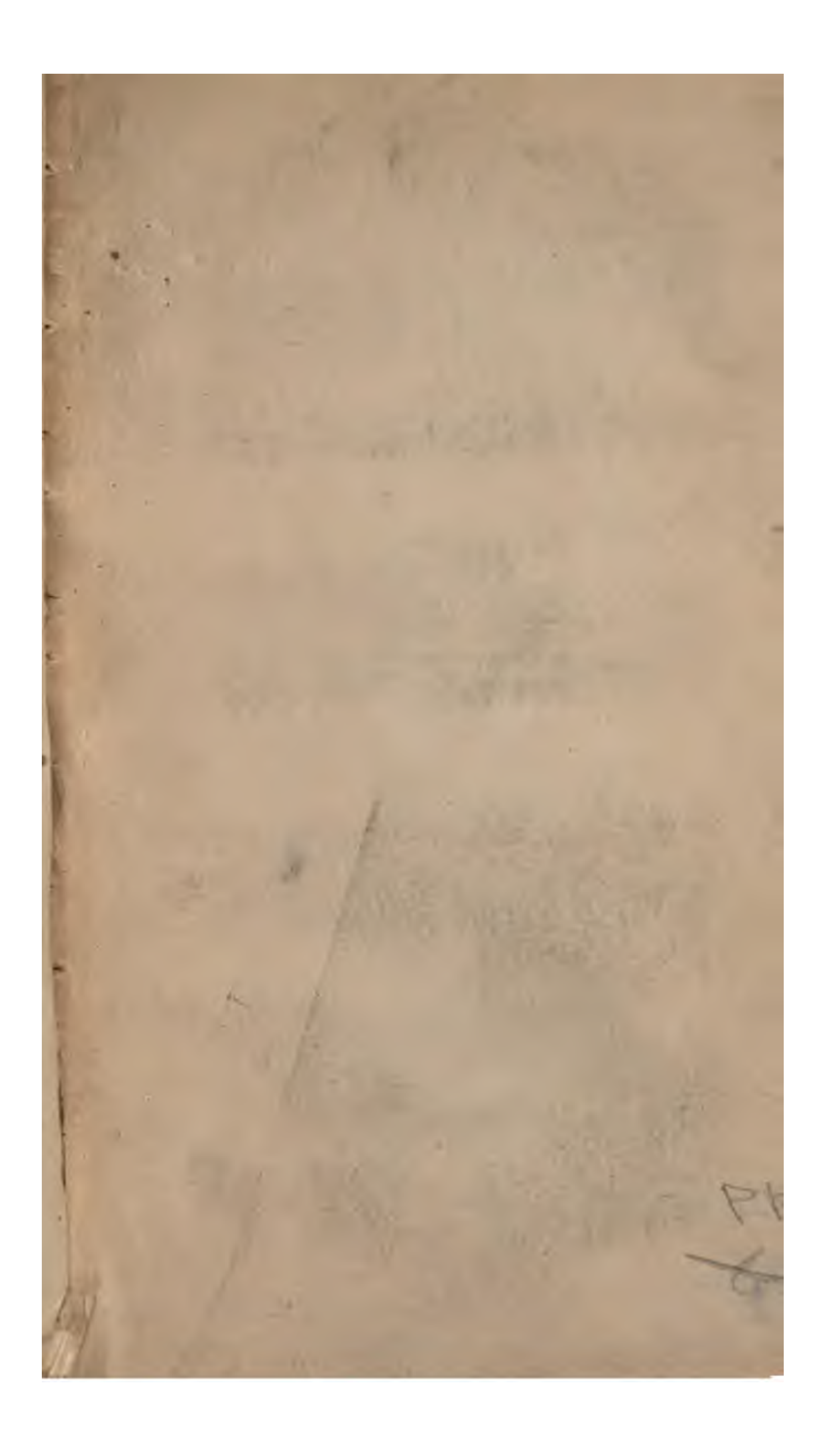





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906760 5







DE LA CRIMÉE.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

Paris. — Imprimerie de L. Martinet, rue Jacob. 30.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1847

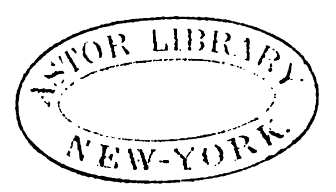
A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM

PAR

J. BERZELIUS,
Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

8e ANNÉE.



PARIS.
VICTOR MASSON,
LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,
1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE MÉDECINE.
Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig.
1848.

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

MÉTALLOIDES ET LEURS COMBINAISONS MUTUELLES.

MÉTAUX.

SELS.

ANALYSES CHIMIQUES.

APPAREILS.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

MINÉRAUX NOUVEAUX.

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

MINÉRAUX CONNUS OXYDÉS.

CHIMIE VÉGÉTALE.

ACIDES VÉGÉTAUX.

BASES VÉGÉTALES.

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES.

HUILES GRASSES.

HUILES ESSENTIELLES.

RÉSINES.

MATIÈRES COLORANTES.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX.

PRODUITS DE LA FERMENTATION.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PLANTES.

CHIMIE ANIMALE.

FIN DE LA TABLE.

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

1847.

CHIMIE INORGANIQUE.

Phénomènes physico-chimiques en général. — Chaleur. Développement de chaleur par la combustion des corps. — Dans le Rapport précédent, page 13, j'ai mentionné les expériences de M. *Grasse* et quelques résultats de MM. *Fabre* et *Silbermann* sur la quantité relative de chaleur que dégagent les différents corps par leur combustion. MM. *Fabre* et *Silbermann* ont poursuivi leurs recherches et ont présenté à l'Académie des Sciences de Paris une série de mémoires qui n'ont pas encore été publiés, mais dont un extrait (1) contient les résultats remarquables que nous allons reproduire.

1° Un gramme d'hydrogène développe par sa combustion 34188 unités de chaleur. M. *Grasse* avait trouvé 34660 et *Dulong* avait obtenu à peu près la même quantité.

2° Le charbon, le charbon de bois et celui de sucre ont développé par la combustion de 1 gramme, en passant à l'état d'acide carbonique, 8086,2 unités de chaleur (moyenne de cinq expériences très rapprochées), et seulement 2480,62 unités de chaleur lorsque le charbon passait à l'état d'oxyde carbonique. Mais, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport précédent, le diamant et le graphite natif ou artificiel, produit dans les hauts fourneaux de fer, n'ont donné, le premier, que 7879, et le second, que 7827. Cette différence était-elle due à une certaine quantité d'hydrogène contenue dans le charbon? Pour arriver à la solution de cette question, le charbon a été épuisé par des acides et par de l'eau, et ensuite porté au

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, x, 215.

rouge dans un courant de chlore pour en extraire tout l'hydrogène. Malgré cela, il a conservé la faculté de dégager par la combustion la même quantité de chaleur qu'auparavant, lorsqu'il avait été carbonisé à la température de 1000°, ou maintenu pendant longtemps au rouge blanc. La conséquence qu'ils tirent de ce résultat, est qu'à cet état le charbon ne renferme plus d'hydrogène. Cette conséquence peut être exacte et erronée, car il n'est point démontré qu'un surcarbure hydrique doive nécessairement céder son hydrogène au chlore dans lequel on le chauffe au rouge, ni même qu'il doive abandonner à l'oxygène, dans lequel on le brûle, plus d'hydrogène que la quantité qui est combinée au carbone qui se consume. Il reste par conséquent encore à constater si ce résultat est dû à un état allotropique différent du carbone, ou bien à une certaine quantité d'hydrogène, qui serait facile à découvrir en brûlant le carbone dans le gaz oxygène et en recueillant l'eau, s'il s'en produit. Le charbon des matières organiques renferme en outre une certaine quantité des matières qui, après la combustion complète, constituent les cendres (1) et qui ne sont pas solubles dans les acides; toutefois, ces dernières ne doivent pas, dans le cas qui nous occupe, exercer une influence appréciable, puisque le charbon de sucre, qui n'en doit pas contenir, a conduit au même résultat.

3° Un gramme d'hydrogène carboné au minimum, CH^4, a donné 13158 unités de chaleur. Si l'on admet que l'hydrogène qui y est contenu, ait produit la même quantité d'unités de chaleur, que l'hydrogène pur en produit par sa combustion, et qu'on calcule d'après cela la quantité de chaleur que le carbone a dégagée, on n'obtient que 5953,6 pour 1 gramme de carbone consumé. Il résulte par conséquent de cela que, lors de la formation de cette combinaison, il y a eu un développement de chaleur qui maintenant diminue la quantité de chaleur qu'elle produit par sa combustion. Le chiffre obtenu par M. *Grasse*, et qui a été mentionné dans le Rapport précédent, p. 14, est 7945,8, c'est-à-dire à peine la moitié. Tout dépend de savoir ici lequel des deux a pu se procurer la combinaison CH^4 au plus grand degré de pureté, c'est-à-dire privée le plus possible d'hydrogène libre, condition qui est d'une grande importance, mais qui est très difficile à remplir.

Le gaz élayle (gaz oléfiant), au contraire, n'a donné que 11900 unités de chaleur; M. *Grasse* avait trouvé 10756. MM. *Fabre* et *Silbermann* ont trouvé par le calcul que le carbone et l'hydrogène avaient, dans ce cas-ci, fourni l'un et l'autre la même quantité de chaleur que s'ils avaient été brûlés séparément, c'est-à-dire que 1 gramme de carbone avait dégagé 8083,5 unités de chaleur.

(1) Fœrelæsningar ect., ect. Leçons sur la Chimie animale, par Berzélius, t. II, p. 22-24.

4° Ils ont déterminé le développement de chaleur produit par la combustion de plusieurs substances organiques volatiles appartenant à la classe des alcools et des éthers, entre autres plusieurs combinaisons isomères, et ont observé que le mode de combinaison exerçait une influence très notable sur la quantité de chaleur dégagée ; des corps isomères, mais de nature différente, donnent des nombres d'unités de chaleur différents. Pour ne citer qu'un exemple, l'acide acétique hydraté a donné 3405, tandis que le formiate méthylique, qui est isomère, tous deux renfermant $C^4H^8O^4$, a donné 4197 ; mais, dans le premier, une partie de l'hydrogène et de l'oxygène y est déjà contenue sous forme d'eau, tandis que cela n'a pas lieu dans le second, ce qui permet de prévoir le résultat *à priori*. Les recherches de cette nature ont une haute portée théorique, et peuvent conduire à des résultats de la plus grande importance. J'espère pouvoir revenir plus tard sur ce sujet, lorsque le travail de MM. *Fabre* et *Silbermann* aura été publié dans son ensemble.

5° Lorsque le charbon brûle dans le gaz oxyde nitreux (1) (gaz exhilarant), et passe à l'état d'acide carbonique, la combustion est moins vive que dans le gaz oxygène ; mais la chaleur dégagée est beaucoup plus considérable : il produit jusqu'à 10841 unités de chaleur. MM. *Fabre* et *Silbermann* attribuent cette augmentation à la circonstance que le gaz oxyde nitreux, qui est formé de 2 vol. de nitrogène et de 1 vol. d'oxygène, condensés de 3 à 2 volumes, contient par conséquent l'oxygène dilaté de 1 à 2 volumes, et fondent sur ce fait un raisonnement théorique sur le dédoublement des molécules, au moyen duquel ils cherchent à prouver que ce dernier est la cause de l'augmentation de chaleur. Pour confirmer cette manière de voir, ils citent une expérience qui prouve que le charbon, qui brûle et passe à l'état d'acide carbonique aux dépens de l'oxyde argentique, développe la même quantité de chaleur que lorsqu'il brûle dans le gaz oxygène. Cette expérience entraînerait la supposition qu'il n'y a point eu de chaleur dégagée par la combinaison de l'argent avec l'oxygène. Ils admettent en conséquence que l'oxyde argentique présente un dédoublement analogue ; que ce que nous appelons 1 atome d'oxyde argentique est formé en réalité de 2 atomes dédoublés d'argent et de 2 atomes dédoublés d'oxygène, et que par leur dédoublement une certaine quantité de chaleur, qui est devenue latente, suffit pour pouvoir dégager de la chaleur par la combinaison, et en conserver un excès capable de brûler le charbon aux dépens de l'oxyde, en développant autant de chaleur que s'il brûlait dans le gaz oxygène. Cette explication a la plus grande analogie avec celles que l'on fait toutes les fois que l'on veut absolument expliquer un phénomène pour lequel on ne possède pas encore les données nécessaires. L'observa-

(1) L'Institut, n° 654, p. 242.

tion importante, qui devait trouver son explication dans ce raisonnement, se rattache à cette énigme mystérieuse, dont nous n'avons pas encore pu trouver la solution ; savoir : la cause des développements de chaleur considérables qui ont lieu lorsque le nitrogène se sépare de ses combinaisons avec l'oxygène, avec les corps halogènes et avec les métaux.

6° Un gramme de soufre produit, par la combustion, toujours la même quantité de chaleur, 2213,8 à 2229,5 unités de chaleur, quelle que soit celle des trois modifications allotropiques qu'on emploie. Cette uniformité n'est toutefois qu'une conséquence nécessaire de ce que le soufre passe à l'état de la troisième modification déjà à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour le mettre en combustion.

La chaleur produite par la combustion de 1 gramme de sulfide carbonique, passant à l'état d'acide carbonique et d'acide sulfureux, est de 3400,4 unités de chaleur, c'est-à-dire de 255,1 supérieure à celle que produiraient les deux éléments brûlés séparément ; ce qui tient probablement à ce que le soufre persiste dans le composé à l'état de la modification α, jusqu'au moment de sa combinaison avec l'oxygène.

M. *Abria* (1) a trouvé que 1 litre d'hydrogène et 1 litre de chlore qui se combinent à 0° et $0^m,76$ pression barométrique, pour former du gaz acide chlorhydrique, dégagent 2151 unités de chaleur. Ce gaz produit ultérieurement par sa condensation dans l'eau 1304 unités de chaleur, par conséquent en somme 3455 unités de chaleur. Un litre d'hydrogène qui passe à l'état d'eau par la combustion, développe 2629 unités de chaleur en supposant l'eau sous la forme de vapeur d'eau. Il résulte de cela, que la combinaison avec le chlore ne dégage que 0,8 de la chaleur que dégage la combustion par l'oxygène.

Un gramme de phosphore produit 3199 unités de chaleur en se combinant avec le chlore pour former le surchloride phosphorique ; la même quantité de phosphore, qui, en se combinant avec l'oxygène, passe à l'état d'acide phosphorique anhydre, développe 5669 unités de chaleur.

CAUSE DES SOUBRESAUTS PENDANT L'ÉBULLITION. — M. *Donny* (2) a publié quelques expériences très importantes, qui font envisager d'un point de vue nouveau les phénomènes qui accompagnent l'ébullition. Ayant construit une pompe pneumatique avec quelques nouveaux perfectionnements, il a cherché à obtenir un appareil plus sensible que le manomètre à mercure ordinaire, pour mesurer la tension de l'air qui reste dans le récipient. Dans ce but, il a employé de l'acide sulfurique au lieu de mercure. Tant que l'acide sulfurique contenait de l'air, il se divisait dans le tube et formait alternativement des couches d'air et d'acide. Il a alors imaginé de

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 167.
(2) Ibid.

le faire bouillir pour le priver d'air, et dès ce moment l'acide sulfurique ne baissait plus dans le tube du manomètre ; pas même lorsque la hauteur de l'acide était de 1^{m},30.

D'après cela, il paraît évident que ce phénomène est dû à la cohésion des particules d'acide les unes pour les autres, et que cette cohésion est plus considérable qu'on ne l'avait supposé en se fondant sur l'expérience ordinaire qui sert à déterminer la cohésion des liquides. Cette expérience consiste à chercher le poids qui est nécessaire pour arracher de la surface d'un liquide une lame plane dont l'aire est connue, et qui a été mise en contact parfait avec ce liquide. Il a montré que lorsqu'on soulève la lame suffisamment lentement, elle soulève une colonne de liquide, dont le diamètre diminue à mesure que la hauteur de la colonne augmente, jusqu'à ce qu'enfin elle se rompt par le milieu. Cette expérience ne peut donc pas donner une idée exacte de la cohésion qui existe réellement entre les particules du liquide.

Le phénomène qui s'est présenté dans ses expériences sur l'acide sulfurique airé semble conduire à une nouvelle théorie de l'ébullition. Tant qu'un liquide qui bout contient de l'air, le dégagement de cet air détruit la cohésion du liquide, et la formation de vapeur s'effectue dans les bulles d'air, dont le volume en est considérablement augmenté. Pour se rendre compte de la manière dont se comporterait de l'eau qui serait privée d'air autant que faire se peut, il a construit un marteau d'eau dont la branche la plus longue, qui était scellée à la partie inférieure, avait un diamètre de 8 millimètres, et se terminait à la partie supérieure par deux boules. La longue branche était coudée de manière à pouvoir être plongée, comme une cornue, dans un bain chaud. L'eau privée d'air remplissait cette branche depuis le fond jusqu'à la naissance des boules, et ces dernières ne contenaient que de la vapeur d'eau. Lorsque la partie recourbée a été placée dans un bain, les boules étant légèrement inclinées en dehors du bain, pour que la branche pleine pût agir comme siphon, il n'y avait pas trace d'ébullition à 100°. Plongée successivement dans des bains différents, portés préalablement à 113, 121, 128 et 132°, l'eau n'entrait pas non plus en ébullition ; de sorte que l'eau privée d'air ne bouillait pas même dans le vide à + 132°. La température de ce bain, qui était du chlorure calcique, a été ensuite élevée à l'aide d'une lampe, et augmentait assez rapidement lorsque tout d'un coup l'eau a été lancée dans les boules avec une espèce d'explosion. La température du bain était dans cet instant de 138°, et M. *Donny* estime que celle de l'eau pouvait être de 135°. Il résulte de cela que la cohésion de l'eau privée d'air avait résisté à la conversion de l'eau en vapeur à des températures qui, dans les cas ordinaires, correspondent à des pressions de 1 1/2, 2, 2 1/2 et 3 atmosphères.

Pour prouver qu'il n'y avait dans l'intérieur du marteau d'eau aucune

pression en sens contraire qui pût être la cause de ce phénomène, M. *Donny* a coupé au-dessous de la boule un marteau d'eau droit, chauffé préalablement légèrement, et ensuite il a continué à chauffer sur une lampe à esprit de vin la branche presque complétement remplie d'eau privée d'air. L'eau n'a pas présenté trace d'ébullition, mais après quelques instants, elle a été lancée avec détonation hors du tube et s'est convertie en vapeur, qui se répandait sous forme de nuages dans l'air environnant.

M. *Donny* conclut de ses expériences que les liquides qui ne contiennent aucun gaz étranger, affectent la forme gazeuse, c'est-à-dire se vaporisent, seulement à la surface, ainsi que cela a lieu pour les corps solides volatils, et que la cohésion des particules intérieures se maintient jusqu'à ce que la température soit assez élevée pour pouvoir la surmonter ; qu'il se forme alors subitement une quantité de vapeur assez considérable pour faire baisser la température jusqu'à un certain point, différent pour les différents liquides, et qui est le point d'ébullition.

Ce raisonnement offre justement une explication satisfaisante des soubresauts qui ont lieu pendant l'ébullition.

Il en résulte en outre que l'air que contiennent les liquides et que ces derniers retiennent avec tant d'opiniâtreté, qu'il est presque impossible d'en séparer les dernières traces, favorise leur ébullition en fournissant incessamment de très petites bulles d'air qui détruisent la cohésion; et d'un autre côté, que lorsque l'air a été presque complétement éloigné par l'ébullition, cette dernière doit être accompagnée de soubresauts.

M. *Donny* croit que c'est ce phénomène qui, le plus souvent, est la cause de l'explosion des chaudières à vapeurs, et propose, pour l'empêcher d'avoir lieu, d'introduire pendant l'ébullition, de petites quantités d'air, ou, mieux encore, d'eau airée.

Je dois toutefois rappeler à cette occasion que M. *Magnus* était déjà arrivé au même résultat que M. *Donny*, par ses belles expériences sur la tension de l'eau (*Rapport*, 1845, p. 9), savoir : que la cohésion de l'eau privée d'air maintient cette dernière dans un état où elle ne bout pas avant d'avoir atteint une température supérieure à 100°, à laquelle une grande partie de l'eau se réduit tout à la fois à l'état de vapeur avec une violence qui ressemble à une explosion.

Congélation de l'eau dans le vide. — M. *Lawrence Smith* (1) a attiré l'attention sur l'influence considérable qu'exerce la conductibilité pour la chaleur que possède le vase dans lequel on se propose de faire congeler de l'eau dans le vide. Dix gouttes d'eau placées dans un verre de montre, dont l'intérieur avait été enfumé au moyen de la flamme d'une

(1) Chemical Gazette, n° 83, p. 134.

lampe, de manière à la noircir, et qui ne mouillaient pas le noir de fumée, se sont congelées dans le vide au bout de quatre minutes, uniquement par l'action de la pompe, et sans avoir recours à un corps étranger pour condenser la vapeur d'eau. L'expérience ne réussit pas lorsqu'on emploie un verre de montre propre. Dans une cavité pratiquée dans du liége, et enfumée, comme il a été dit plus haut, on peut faire geler complétement une once d'eau, dans le vide sur de l'acide sulfurique, au bout d'un peu plus de trois minutes.

ÉLECTRICITÉ. — POUVOIR CONDUCTEUR DES CORPS SOLIDES ET DES LIQUIDES. — M. *E. Becquerel* (1) a publié un travail important sur le pouvoir de conduire l'électricité dont jouissent les corps solides et les liquides. Bien que ces recherches soient entièrement du ressort de la physique, je citerai ici quelques uns des résultats auxquels il est arrivé.

La conductibilité des métaux énumérés dans le tableau qui suit, est comparée à celle de l'argent pur à 0°, qui est supposée égale à 100.

MÉTAUX.	CONDUCTIBILITÉ à 0°.	CONDUCTIBILITÉ à 100°, comparée avec celle de l'argent à 0°.	CONDUCTIBILITÉ à 100°, comparée avec celle de l'argent à 100°.
Argent pur.	100 »	71,316	100 »
Cuivre pur rougi. . .	91,517	64,919	91,030
Or pur.	64,960	48,489	67,992
Cadmium.	24,579	17,506	24,547
Zinc.	24,063	17,596	24,673
Étain.	14,014	8,657	12.139
Fer rougi.	12.350	8,387	11,760
Plomb.	8,277	5,761	8,078
Platine rougi. . . .	7,933	6,688	9,378
Mercure distillé. . .	1,7387	1,5749	2,2083

Ces résultats prouvent, ainsi qu'on le savait auparavant, que la conductibilité des métaux décroît lorsque la température augmente, mais cette décroissance n'est pas égale pour les différents métaux. Des métaux qui ont été préalablement rougis au feu, conduisent mieux qu'après avoir été forgés ou laminés, et la conductibilité est encore différente pour chaque métal dans ces deux derniers états.

La conductibilité des dissolutions salines est tellement plus faible que celle des métaux, que la dissolution qui possède la plus grande conductibilité, conduit cependant environ un million de fois moins bien que l'argent à 0°. Leur pouvoir conducteur croît avec la température de sorte

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 242.

qu'à 100°, il est à peu près trois ou quatre fois plus grand qu'à 0°. Les sels qui ne jouissent pas d'une très grande solubilité dans l'eau, fournissent des dissolutions qui sont d'autant plus conductrices qu'elles sont plus concentrées ; mais les sels déliquescents ou très solubles, tels que le nitrate cuivrique et le sulfate zincique, possèdent un maximum de conductibilité à une certaine concentration, et présentent par conséquent la propriété singulière de donner lieu à deux dissolutions de force différente, mais douées de la même conductibilité. Il est probable que la même chose aurait lieu pour tous les sels s'ils étaient suffisamment solubles.

Loi de Mariotte sur la condensation des gaz.—On sait que l'air est compressible et que *Mariotte* avait prouvé par des expériences que la compression était proportionnelle à la pression. C'est ce phénomène qui avait reçu le nom de loi de *Mariotte*. Cette loi avait été admise depuis lors comme exacte, surtout à l'égard des gaz permanents oxygène, nitrogène, air atmosphérique et hydrogène. M. *Regnault* (1) a fait sur ce sujet de nouvelles expériences, qui sont de la plus grande importance et qui ne confirment point l'exactitude de cette loi.

Le résultat principal de ces recherches est que l'oxygène, le nitrogène et le mélange de ces deux gaz, l'air atmosphérique, se conforment à la loi de Mariotte sous des pressions peu considérables ; mais qu'à mesure que la pression augmente ils s'en écartent de plus en plus, c'est-à-dire que la diminution de volume ne correspond plus à la pression, mais décroît plus rapidement que la pression n'augmente.

L'hydrogène, au contraire, offre le phénomène inverse : après avoir suivi d'une manière apparente la loi de Mariotte pour de faibles pressions, les volumes ne sont plus ensuite inversement proportionnels aux pressions supérieures, mais décroissent moins rapidement que les pressions n'augmentent, et la force élastique du gaz, ainsi comprimé, se comporte comme celle d'un ressort d'acier.

Par cette propriété inattendue, l'hydrogène se sépare des autres gaz et semble faire une exception. Cependant, M. *Regnault* a essayé d'en donner une explication. La température à laquelle on opère la compression exerce une grande influence sur le résultat. A 100° l'air suit la loi de Mariotte à des pressions auxquelles il s'en écarte à 0°. Il suppose d'après cela qu'il existe pour chaque gaz, une certaine température élevée, différente pour chaque gaz, à laquelle ils se comportent comme l'hydrogène et exercent à une pression élevée une résistance qui est plus considérable qu'elle ne devrait l'être conformément à la loi de Mariotte ; mais si on augmente encore la pression au-delà, l'on retombe dans le même résultat obtenu à des pressions plus basses, savoir où le volume diminue plus que la pres-

(1) L'Institut, n° 669, p. 358.

sion n'augmente. La différence entre le gaz hydrogène et les autres gaz consiste, par conséquent, en ce que pour l'hydrogène cette température est 0°, tandis que pour l'oxygène et le nitrogène elle est beaucoup plus élevée. Il reste encore à confirmer l'exactitude de cette opinion par de nouvelles expériences.

CONDENSATIONS DES GAZ COMPOSÉS A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES. — Dans les Rapports de 1845, p. 249, et de 1846, p. 73, j'ai mentionné des expériences remarquables de M. *Cahours* et de M. *Bineau*, qui prouvent que des gaz composés peuvent, à des températures élevées différentes, renfermer les corps élémentaires, qui les constituent, à des états de condensation différents.

M. *Bineau* (1) a poursuivi ses investigations sur ce sujet et a cherché à arriver à la détermination de la pesanteur spécifique de ces composés à des températures basses, en déterminant leur tension avec une grande précision. Dans ce but, il a imaginé et construit un instrument qui promet de conduire dans la suite à des éclaircissements importants; mais je ne peux pas entrer ici dans les détails de sa construction. Ces expériences ont montré que la pesanteur spécifique de la vapeur de l'acide acétique concentré à +20°, s'élève jusqu'à 3,96. Si, ainsi qu'on est en droit de le supposer en se fondant sur d'autres combinaisons, un atome d'acide acétique anhydre correspond à 2 volumes, la densité théorique de la vapeur de cet acide est 3,5256. Un atome d'eau correspond aussi à 2 volumes et la pesanteur spécifique en est 0,6217. En supposant maintenant qu'un atome ou deux volumes de chacun de ces deux corps se condensent par leur combinaison de 4 volumes à 2 volumes, l'on arrive pour la densité à 4,147, résultat qui est aussi rapproché de 3,96, que des expériences de cette nature le permettent. Du reste, les expériences ont donné des résultats qui varient notablement, même dans le second chiffre, à tel point que dans une ou deux expériences à + 20° la densité ne s'est pas élevée au-dessus de 3,75. A partir de + 30° la densité diminue de plus en plus jusqu'à ce que vers + 145°, où la condensation a lieu de 4 à 3 volumes, elle n'est que 2,765 et vers 200°, où il n'y a point de condensation du tout, la densité est 2,0736.

Dans plusieurs Rapports antérieurs, lorsqu'il était question de substances qui se rattachaient à ce sujet, j'ai cherché à attirer l'attention des chimistes qui se vouent à des recherches de ce genre, sur l'utilité de prendre en considération le volume des corps composés qui concourent à former des corps composés d'un ordre supérieur et qui peuvent exister à l'état isolé, avant d'avoir donné naissance par leur combinaison au composé gazeux, parce que de cette manière on arrive à connaître la condensation qu'ont

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 226.

éprouvée les deux gaz par leur combinaison. Mais je n'ai jamais eu la satisfaction de voir qu'on avait eu égard à mon exhortation. M. *Dumas* avait établi précédemment que dans les gaz composés la somme des volumes des corps élémentaires devait être condensée à 4 volumes, et cela est effectivement vrai, à peu d'exceptions près, pour les corps composés gazeux du second ordre, c'est-à-dire pour une combinaison formée de deux corps composés du premier ordre. Mais cela n'a lieu que rarement pour des corps composés du premier ordre, dont la chimie inorganique nous fournit des exemples dans l'oxyde carbonique, l'acide carbonique, l'eau, le su fide hydrique, le gaz ammoniac, bien que nous possédions aussi des exemples, comme l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique pour lesquels 1 équivalent correspond à 4 volumes.

M. *Bineau*, qui n'a point porté son attention sur cette circonstance, a été conduit à admettre que l'acide acétique hydraté n'avait qu'à + 200° une densité normale, et qu'à des températures inférieures il présentait des densités anormales.

M. *Bineau* a fait connaître de nouveaux détails sur la manière d'être de l'acide formique. Aux températures peu élevées de + 10° et 16° la densité varie entre 3,13 et 3,23 ; à des températures plus élevées la densité est plus faible. Entre 111° et 118° elle se maintient entre 2,13 et 2,22 et à 216° elle est 1,61. Si nous faisons pour l'acide formique le même calcul que pour l'acide acétique, nous trouvons qu'aux températures les plus basses, 1 atome ou 2 volumes de vapeur d'acide formique se sont combinés avec 1 atome ou 2 volumes de vapeur d'eau, condensés de 4 volumes à 2 volumes, ce qui conduit à la densité théorique 3,18. A 111°-118, la condensation a lieu de 4 volumes à 3 volumes, la densité calculée étant 2,12, et à 216° ils se sont combinés sans condensation en 4 volumes, ce qui correspond à la densité théorique 1,59.

La densité de l'acide sulfurique, qui, à la température ordinaire de l'air, n'a aucune tension appréciable, a été déterminée par la méthode de M. *Dumas* et a donné les résultats suivants :

à + 332°	la densité	était	2,50
345°	—	—	2,24
365°	—	—	2,12
416°	—	—	1,69
498°	—	—	1,68

Nous voyons encore ici que l'augmentation de la température est accompagnée des mêmes différences. Si, ainsi que l'expérience semble le prouver, 1 atome d'acide sulfurique anhydre correspond à 2 volumes, et que ces 2 volumes sont combinés avec 2 volumes de vapeur d'eau pour former 4 volumes sans condensation, la densité théorique est 1,6947,

c'est-à-dire la même que celle de l'acide au-dessus de 400°. A une condensation de 4 volumes à 3 volumes, la densité est 2,26, c'est-à-dire la même qu'à 345°. La densité plus élevée, 2,50 à 332°, semble indiquer qu'à cette température, plus basse, l'acide contient une petite quantité d'un acide plus hydraté, condensé à 2 volumes, dont la densité serait 3,39, car on ne peut pas admettre l'existence de corps gazeux qui n'auraient pas subi une condensation suivant une loi naturelle fixe.

M. *Bineau* a ajouté qu'il a observé une variation analogue dans la densité de la vapeur de soufre, et qu'il a l'intention d'en faire l'objet de recherches subséquentes. M. *Frankenheim* avait déjà signalé une variation de ce genre, et les expériences de M. *Dumas* ont conduit, pour la densité de la vapeur de soufre, à un nombre 3 fois plus considérable que celui qui exprime la densité théorique, qui est 2,2196, car il a trouvé 6,617.

Poids atomique du chlore. — L'on sait que M. *Dumas* essaya de faire revivre, il y a quelques années, l'ancienne querelle sur l'exactitude de l'idée de Prout, qui consiste à admettre que tous les poids atomiques sont des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène. Depuis lors, on aurait dû pouvoir la considérer comme éteinte pour la seconde fois; malgré cela, il s'est encore présenté quelques personnes hésitantes, qui ont voulu essayer s'il n'y aurait pas moyen de recommencer le combat une troisième fois, dans l'espérance que l'issue pourrait être favorable aux partisans des multiples entiers.

Dans le Rapport précédent, p. 22, j'ai mentionné les expériences de M. *Gerhardt*, faites un peu à la hâte, dans le but de prouver que le poids atomique du chlore est 450. M. *Marignac* (1) lui a répondu avec la même profondeur et la même rigueur d'expérimentation qui distinguent tous ses travaux. Il a déterminé le poids atomique de l'argent au moyen de l'analyse de l'acétate argentique, et est arrivé à un résultat qui coïncide presque complétement avec le nombre admis auparavant. 100 p. d'acétate argentique ont laissé 64,664 p. d'argent métallique, ce qui conduit à 1350,38 par le calcul, au moyen des poids atomiques connus de $4C+6H+4O$. Avec ces données, on peut calculer le poids atomique du chlore d'après la composition parfaitement connue du chlorure argentique, et sans avoir recours à la composition contestée du chlorate potassique, que M. *Gerhardt* prétend avoir analysé plus exactement que ses prédécesseurs; le poids atomique du chlore tombe par ce calcul sur un des nombres entre lesquels il s'est toujours maintenu, d'après les anciennes expériences, de sorte que l'erreur de M. *Gerhardt* est mise bien clairement en évidence.

(1) Ann. der Chem. und Pharm. von F. *Wœhler* et *Liebig*, LIX, 284.

Poids atomique du plomb. — Parmi les expériences de M. *Marignac* sur les poids atomiques, il s'en trouve une sur la composition du chlorure plombique. Dans trois analyses différentes, il a obtenu, avec 100 p. de chlorure plombique, 103,01, 103,29 et 103,39 p. de chlorure argentique. Mes expériences m'avaient conduit à 103,35 p., de sorte que celles de M. *Marignac* confirment le poids atomique du plomb qui avait été admis jusqu'à présent.

Poids atomique du carbone. — M. *Strecker* (1) a soumis à un calcul rigoureux les analyses de plusieurs sels argentiques d'acides organiques faites par MM. *Liebig* et *Redtenbacher* (Rapport 1841, p. 93), dans le but d'arriver à un nombre plus exact pour le poids atomique du carbone, et a obtenu 75,415. N'attachant pas une importance particulière à ce nombre, comme devant être réellement le nombre exact, il a également calculé de nouveau quelques autres analyses, telles que celles de la benzine, de la naphtaline, du camphre et de l'acide benzoïque, et a montré que le poids atomique du carbone doit nécessairement être un peu plus fort que 75, parce que, dans toutes ces analyses, on a obtenu un peu plus d'acide carbonique que ce nombre n'en supposerait. Je considère ses observations comme importantes, en ce qu'elles contribuent à couper la fièvre des multiples.

Poids atomique du chlore, de l'argent et du potassium. — Un partisan sincère de l'idée de Prout, M. *Maumené* (2), aidé des conseils de M. *Dumas*, sans être sous sa direction immédiate, a cherché avec une honnête gravité à résoudre le problème difficile des poids atomiques du chlore de l'argent et du potassium, dans l'espoir qu'il pourrait les ramener à coïncider avec l'hypothèse. Ses expériences ont été faites avec tous les soins imaginables, elles sont bien coordonnées et lui font grand honneur.

Il a aussi commencé par déduire le poids atomique de l'argent de celui du carbone au moyen de l'oxalate et de l'acétate argentique et il a obtenu 1350,3225 pour le poids atomique moyen. En convertissant l'argent en chlorure argentique, il a trouvé la même augmentation de poids que d'autres avaient obtenue avant lui et n'a pas pu, par cette expérience, constater l'hypothèse de Prout. Il a aussi analysé le chlorate potassique et croit être arrivé à un résultat plus exact que ses prédécesseurs, ayant obtenu un résidu de chlorure potassique plus faible qu'aucun d'eux n'avait obtenu, savoir 60,791 p. c. en moyenne de sept expériences, dans lesquelles il employait 20 à 30 grammes de sel. Mais par une singulière fatalité, il s'est trouvé qu'à chaque expérience la cornue augmentait de poids de 0,04 grammes environ; ce qu'il attribuait à la potasse des char-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, p. 265.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 41.

bons qui entouraient la cornue et qui avait pénétré dans le verre, sans altérer le poli de la surface. Il est bien évident que cette explication n'est pas admissible ; toutefois, quelle qu'ait été la cause de cette augmentation de poids de la cornue pendant l'expérience, le résultat n'a aucune valeur, ne pouvant nullement être envisagé comme plus exact que les anciens.

Voici les poids atomiques définitifs qu'il a obtenus :

Chlore.	443,669
Argent.	1350,322
Potassium.	487,004

Mais pour que l'hypothèse puisse subsister à côté de ces nombres, il établit que c'est le demi-poids équivalent de l'hydrogène, 6,25, qui doit être considéré comme l'unité dont on fait dériver les multiples, et il obtient :

Chlore. . . .	443,75	= 6,25	×	71
Potassium. . .	487,50	= 6,25	×	78
Argent. . . .	1350,00	= 6,25	×	216

Il paraît ne pas avoir fait attention que si ce raisonnement peut à la rigueur être hasardé pour les corps solides tels que le potassium et l'argent, il est impossible de l'appliquer de la même manière aux gaz, et de comparer ainsi 1 volume d'hydrogène au poids de 2 volumes de chlore, dans le but d'arriver à des multiples entiers : car si l'hypothèse est vraie, le rapport multiple doit également exister pour des volumes égaux, sans cela on pourrait tout aussi bien admettre comme unité le quart ou le huitième du poids équivalent de l'hydrogène, et obtenir ainsi une unité assez faible pour qu'elle se prêtât, sans trop d'hésitation, à rendre des multiples entiers tous les nombres fournis par l'expérience.

Poids atomique du magnésium. — M. *Scheerer* (1) a fait quelques essais sur la détermination du poids atomique du magnésium. Dans ce but, il a décomposé une quantité connue de sulfate magnésique, en dissolution dans l'eau, par du chlorure barytique ajouté en excès, et a fait digérer le précipité pendant quarante-huit heures à un endroit chaud. Cela posé, il l'a lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau bouillante, et l'a ensuite chauffé au rouge. Voici les résultats de quatre expériences, dans lesquelles le poids atomique du sulfate barytique est supposé=1456,04.

151,43
151,04
150,69
151,22

(1) OEfvers. af K. V. Akad. Fœrh., IV, 68.

En prenant la moyenne de ces quatre nombres, le poids atomique du magnésium serait 150,97, c'est-à-dire de 7,14 plus bas qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici. Toutefois, dans une expérience postérieure, M. *Scheerer* a trouvé, en calcinant le sulfate barytique avec du carbonate sodique et reprenant le résidu convenablement, qu'il contenait de la magnésie, bien que la quantité en fût très-petite. En tenant compte de la magnésie entraînée dans le précipité, il a obtenu par le calcul, le poids atomique moyen 151,14. En attendant, comme on ne peut pas constater si la magnésie s'y trouvait à l'état de sulfate ou de chlorure magnésique, il reste une incertitude que M. *Scheerer* se propose de faire disparaître, en déterminant le poids atomique du magnésium par d'autres moyens. Pendant que cet article était sous presse, M. *L. Svanberg* a fait connaître (Ofversigt af. K. V. Akad. Fœrh, IV, p. 120) qu'il est arrivé au nombre 154,49 en prenant la moyenne de 7 expériences.

MM. *Erdmann* et *Marchand* (1) ont fait quelques réflexions en réponse aux déterminations des poids atomiques que j'ai publiées dans le troisième volume de la dernière édition de mon Traité de chimie, et qui s'écartent de leurs données. Tout en rendant justice aux efforts louables de ces chimistes, j'ai indiqué les raisons qui m'ont porté à m'écarter de leurs nombres, qui, dans la plupart des cas, ont été déduits du rapport multiple, et j'estime que ce que j'ai dit à cette occasion justifie suffisamment les déterminations que j'ai adoptées.

Essais sur le rapport entre le volume atomique, le poids atomique, la pesanteur spécifique et le point d'ébullition. — Dans plusieurs Rapports antérieurs, il a été question des essais faits par MM. *Ammermüller*, *H. Kopp* et *Schroeder* pour fonder des calculs et établir certaines lois générales sur le volume atomique, la pesanteur spécifique, le point d'ébullition, etc., etc., des corps composés. M. *Marignac* a publié (2) une revue critique d'une grande clarté et d'une parfaite simplicité sur ces travaux et sur les résultats auxquels ils ont conduit; elle mérite d'être lue attentivement par tous ceux qui désirent connaître l'avantage que la science en a tiré, sans prendre la peine ni le temps d'étudier et de contrôler eux-mêmes les preuves et les résultats qui se trouvent dispersés dans les mémoires originaux.

M. *Marignac* a en outre examiné de près le travail de MM. *Playfair* et *Joule*, qui a été mentionné dans le Rapport précédent, p. 26, et il a été conduit à considérer les résultats auxquels ils sont arrivés comme fort hasardés. M. *Marignac* a fait voir que si, avant de tirer leurs conclusions, ils eussent eu soin de se placer toujours dans les mêmes conditions de

(1) Jurnal für praktische Chemie, XXXVII, 65.

(2) Archives des Sc. phys. et nat., par MM. *Delarive*, *Marignac* et *Pictet*, t. I, p. 1.

température, d'employer la même quantité d'eau pour les dissolutions, etc., etc., ils auraient été conduits à des résultats qui n'auraient point confirmé les lois et les relations dont ils croient avoir démontré l'existence.

M. *Griffin* (1) a aussi émis son opinion sur ce sujet. En commençant, il attire l'attention sur l'avantage incalculable qui résulterait de la confirmation des lois énoncées par *Dalton* et MM. *Playfair* et *Joule*, qui permettraient de calculer avec sûreté la composition d'une dissolution, au moyen de la pesanteur spécifique ou inversement. Mais après avoir voulu appliquer ces données à un exemple particulier, il a été conduit à admettre, ou bien que les lois exposées par MM. *Playfair* et *Joule* sont sans fondement ou manquent de généralité; ou bien qu'il s'est fourvoyé d'une manière inexplicable dans ses calculs. Ces réflexions sont suivies de quelques essais qui ne sont pas dépourvus d'importance, et de tableaux qui exposent la relation entre la composition et la pesanteur spécifique de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique.

CALCUL DE LA PESANTEUR SPÉCIFIQUE AU MOYEN DU POIDS ATOMIQUE. — Dans le Rapport de 1840, p. 12, il a été question de quelques essais de M. *Persoz*, pour calculer la pesanteur spécifique d'un corps au moyen du poids atomique de ce corps. M. *Einbrodt* (2) a repris ce problème, et a cherché à le résoudre d'une autre manière, en partant de la supposition que les poids atomiques de l'eau et d'un autre corps composé sont ou bien égaux, ou peuvent le devenir, en les multipliant ou les divisant par un des nombres des séries suivantes :

	2	4	8	16	32
ou bien	1	5	3	6	12

Mais, pour pouvoir faire usage de cette proposition empirique, il doit préalablement admettre que la densité de l'oxygène est 1,1088 au lieu de 1,10563, qui est la densité fournie par l'expérience, et augmenter de la même quantité la densité de la vapeur d'eau; circonstance qui amoindrit considérablement la valeur de cette spéculation. Il l'a appliquée à une cinquantaine d'oxydes, de sulfures, de sels et de combinaisons organiques, et a obtenu dans plusieurs cas un accord assez parfait entre le résultat du calcul et celui de la pesée directe.

Il a trouvé en outre que cette proposition empirique n'était pas applicable aux corps élémentaires; mais il a cherché à montrer, au lieu de cela, que les pesanteurs spécifiques, calculées proportionnellement aux

(1) Philosophical Magazine and Journal of Science, XXIX, 289.

(2) Ann. der Chim. und Pharm., LVIII, p. 1.

poids atomiques, sont des multiples de celle du potassium par 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 et 13. L'unité de ces multiples est, d'après cela, 1/6 de la pesanteur spécifique du potassium.

CRISTALLISATION DE SELS PEU SOLUBLES SUR UN FOND RAYÉ. — M. *Waller* (1) a fait quelques expériences sur le singulier phénomène que des sels peu solubles, qui tendent à se précipiter de leur dissolution, se déposent de préférence sur les places qui ont été récemment touchées ou rayées avec un autre corps sous le liquide. Cette propriété avait été signalée par *Wollaston*, à l'égard du phosphate magnésico-ammonique, sur lequel M. *Waller* a aussi opéré. Mais la même chose a lieu avec tous les sels peu solubles, produits par le mélange de deux dissolutions et qui ne se précipitent pas sur-le-champ.

M. *Waller* a observé que, lorsqu'on promène une baguette de verre ou une plume, récemment taillée, sur le verre avant d'y verser la dissolution, les raies n'exercent aucune influence sur la cristallisation qui a lieu plus tard. Si l'on raye le verre après que l'une ou l'autre des dissolutions, laquelle que ce soit, ait été introduite, elles sont aussi sans influence; il faut nécessairement les faire lorsque le mélange se trouve déjà dans le verre, pour que la cristallisation s'opère de préférence sur elles.

M. *Waller* a trouvé que lorsqu'on verse sur une lame de verre une dissolution convenablement diluée d'un sel magnésique, qu'on ajoute une dissolution diluée de phosphate sodique, mélangée avec un peu de carbonate ammonique, et qu'ensuite ou passe une plume à travers la couche liquide en touchant le verre, il se dépose quelques instants après une cristallisation fine sur le chemin parcouru par la plume; les cristaux se déposent en premier lieu à la surface et ensuite sur le verre. La figure, formée à la surface, n'est jamais aussi régulière, parce qu'elle est dérangée par les courants d'air, mais elle est suffisamment distincte pour prouver que la plume produit à la surface supérieure le même effet qu'à la surface inférieure, et qu'il n'y a aucune autre cause qui ait concouru à faire déposer les cristaux sur la surface supérieure plutôt dans la direction parcourue par la plume que dans toute autre. Cette observation réunie à la circonstance que la raie faite avant le mélange des deux solutions ne produit aucun effet, prouve que nous n'avons jusqu'à présent aucune idée de la cause du phénomène.

Le verre n'est pas absolument nécessaire à l'apparition du phénomène; la surface sur laquelle repose le liquide peut être d'une nature quelconque; il faut seulement qu'elle soit assez unie pour que le phénomène puisse être observé. Les métaux sont les corps sur lesquels il réussit le moins bien.

(1) Phil. Mag., XXVIII, 84.

M. *Waller* a examiné le sel déposé au microscope composé, et l'a représenté par un dessin. Ce dernier tendrait à faire supposer qu'il avait fait la raie avec une plume fourchue, car la majeure partie des cristaux s'était déposée sur les côtés de la raie, très peu entre deux, et hors des raies il y en avait beaucoup moins encore. Une seconde raie transversale à la première détruit l'effet au point d'intersection. Les cristaux qui se déposent forment de petites paillettes irrégulières. Après avoir fait écouler le liquide avec précaution et sécher le verre, on peut, à l'aide d'une barbe de plume, enlever les paillettes qui se trouvent sur les parties extérieures de la raie, tandis que celles qui sont déposées sur la raie adhèrent davantage et ne se laissent pas enlever si facilement. Lorsque ces figures se composent de bioxalate potassique, elles adhèrent moins fortement et se détachent après quelques instants; de sorte que si l'on a écrit des lettres, on ne tarde pas à voir ces dernières circuler dans le liquide.

M. *Waller* a ensuite cherché à comparer ces figures avec celles que produisent les vapeurs qui se déposent, telles que les vapeurs mercurielles dans la photographie. Il s'est donné beaucoup de peine pour prouver que la vapeur d'eau visible n'est pas formée de vésicules, mais qu'elle est simplement formée de gouttes, contrairement à ce que *H. de Saussure* et d'autres ont démontré avant lui. Quant aux détails, je dois renvoyer au mémoire original.

Métalloïdes et leurs combinaisons mutuelles. — Air atmosphérique. — M. *Lassaigne* (1) a examiné l'air d'un amphithéâtre hermétiquement fermé, qui avait été occupé par 55 personnes pendant une heure et demie. Le volume de l'air était de 276480 litres, et celui des personnes présentes dans la salle de 3520. Avant d'ouvrir les portes, il a pris deux échantillons de l'air, l'un près du parquet, et l'autre à 3m,80 au-dessus. Voici la composition qu'ils ont présentée à l'analyse :

	Supérieur.	Inférieur.
Oxygène	19,80	20,10
Nitrogène.	79,58	79,35
Acide carbonique. . .	0,62	0,55

Cet air différait donc très peu de l'air extérieur quant à l'oxygène ; mais, dans la partie la plus voisine des auditeurs, la proportion de l'acide carbonique était devenue 12 fois plus forte que dans l'air extérieur.

M. *Lewy* (2) a examiné l'air de l'eau de mer et celui des étangs d'eau de mer fermés, et a obtenu des résultats qui confirment les expériences de M. *Morren*, qui ont été mentionnées dans le Rapport 1845, p. 31. Il

(1) Journ. de Chimie médicale, 3e série, II, 477.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 5.

a trouvé les limites des variations plus rapprochées que son prédécesseur, ce qui peut tenir à ce que les expériences n'ont pas été faites à la même époque de l'année. Dans des étangs salants dans lesquels il n'y a ni végétaux ni animaux, le mélange de l'air ne présente presque pas de variations, par exemple 51,5 p. 100 de nitrogène, 38,4 d'oxygène et 16,1 d'acide carbonique. Dans ceux qui contiennent beaucoup de mollusques, il a trouvé l'acide carbonique souillé par de l'hydrogène sulfuré, qui paraissait ne pas être nuisible à ces animaux.

Ozone. — M. *Schœnbein* (1) a annoncé qu'il éprouve quelques difficultés à admettre l'opinion de MM. *Marignac* et *Delarive*, qui repose sur des expériences, et suppose que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène. Il trouve que ce gaz se rapproche tellement par ses propriétés de l'hyperoxyde hydrique, qu'il ne peut pas se décider à admettre qu'il ne contienne pas d'hydrogène. Mais il n'a pas porté son attention sur la circonstance que l'oxygène, dans l'hyperoxyde hydrique, est peut-être dans la même modification que l'ozone, et que la même modification pourrait bien encore se retrouver dans l'acide nitrique, les acides du chlore, etc., etc.

Dans un mémoire postérieur (2), il a exprimé sa conviction d'une manière plus décidée, en établissant que l'ozone est composé d'eau et d'oxygène, et a montré qu'il est absorbé par le plus grand nombre des subtances organiques, sans toutefois faire connaître autre chose que des observations superficielles, telles que : l'amidon enlève l'odeur de l'ozone; l'esprit de bois, sous l'influence de l'ozone, acquiert l'odeur de l'acétone, etc., etc.

Dans le moment actuel, il n'existe peut-être aucune recherche chimique aussi importante et aussi nécessaire à la science que l'histoire scientifique de l'ozone, avec tous les détails possibles, et, sans aucun doute, elle est la seule qui promette de conduire celui qui s'en occupera à des résultats inattendus; mais pour cela il faut l'entreprendre franchement et avec courage, et ne pas se borner à tourner autour de la question en faisant des observations générales.

Hydrogène. — Eau. — M. *Grove* (3) a montré que l'eau peut être décomposée dans ses éléments sous l'influence d'une température très élevée. Cette observation paraît assez singulière, car l'on ne comprend pas dès lors pourquoi les éléments ne se réunissent pas de nouveau lorsque la température baisse. Cette décomposition s'effectue, selon les données, au moyen d'un fil de platine qui se termine par une petite boule fondue, et que l'on maintient au rouge blanc dans de l'eau à + 96° à l'aide d'une forte pile. D'après un rapport verbal de personnes qui ont assisté au con-

(1) Ann. der Phys. und Chem., de *Poggendorff*, LXVII, 79.
(2) Ibid., p. 89.
(3) Chemical Gazette, n° 96, p. 406.

grès de l'Association Britannique à Southampton, en 1846, cette décomposition a également lieu lorsqu'on fait passer de l'eau à travers un tube de platine capillaire, tandis qu'on chauffe ce dernier, à un endroit, au rouge blanc au moyen d'un chalumeau convenablement disposé. L'eau, en passant lentement à travers ce tube ainsi chauffé, se convertit en un mélange d'oxygène et d'hydrogène qui s'échappe par l'autre ouverture du tube, et qu'on peut y recueillir. Si ce phénomène a réellement lieu, il est évident qu'il est dû à la force catalytique du platine, qui est rehaussée par la chaleur, mais qu'il n'est pas un effet immédiat de la chaleur. M. *Faraday* a déjà signalé, il y a longtemps, que l'hydrogène qui a été développé à une température très élevée ne se recombine pas avec l'oxygène sous l'influence de l'éponge de platine, circonstance qui rend ce résultat moins incompréhensible. Cette observation fera sans doute plus tard l'objet de recherches plus approfondies, et pourra alors être mieux appréciée.

Nitrogène. — Acide nitrique. — Dans plusieurs mémoires successifs, M. *Schœnbein* (1) a cherché à accumuler des faits en vue de prouver que l'acide nitrique hydraté, $\dot{H}\overset{.....}{N}$, n'existe pas, mais que ce corps est composé de 1 at. $\overset{::}{N}$ et de 1 at. $\ddot{H}$. C'est une singulière manière de faire des théories que de rejeter une opinion qui est une conséquence rigoureuse de tout l'édifice de la théorie chimique, pour conclure ensuite à l'exactitude d'une exception. Quand on procède de cette manière en établissant des théories, on ne peut être conduit qu'à des erreurs. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, M. *Schœnbein* admet que l'ozone est une modification isomérique de l'hyperoxyde hydrique, et que les nitrates sont des combinaisons de $\overset{::}{N}$ avec l'hyperoxyde du métal. En supposant que cette opinion puisse s'accorder avec quelques nitrates neutres, elle échoue devant les sels de protoxydes et les sels basiques, et la question : Qu'est-ce que le nitrate éthylique ? lui porte enfin le dernier coup. Il fonde sa manière de voir sur la circonstance que l'ozone, l'hyperoxyde hydrique et l'acide nitrique sont également aptes à produire des suroxydations à la température ordinaire, et il cite à l'appui de cela une foule de faits qui sont bien connus. Si nous supposons que l'ozone soit une modification allotropique de l'oxygène, ce qui paraît être parfaitement prouvé par les expériences de MM. *Marignac* et *Delarive*, et que la propriété caractéristique de cette modification soit de pouvoir entrer en combinaison à la température ordinaire de l'air, il en résulte que son genre d'action doit être plus ou moins analogue à celui des corps qui jouissent de la propriété de céder de l'oxygène à une température peu élevée.

(1) Pogg. Ann., LXVII, 211, 217, 225; et Journ. für pr. Chemie, XXXVII, p. 129.

FORMATION D'ACIDE NITRIQUE PAR LA COMBUSTION. — M. *Kolbe* (1) a observé que lorsqu'on fait détoner sur du mercure, à l'aide d'une étincelle électrique, un mélange d'hydrogène carboné et de nitrogène avec un excès d'oxygène, les parois intérieures de l'éprouvette se tapissent d'une poussière de mercure grise et fine, qui a été volatilisée par la chaleur. Au microscope, on y distingue de petits cristaux blancs qui, d'après les expériences, sont du nitrate mercureux. L'on trouve ensuite, en examinant le gaz, que la quantité d'oxygène qui a disparu est plus considérable que celle qui correspond au carbone et à l'hydrogène brûlés.

Lorsqu'on fait l'expérience avec de l'oxygène et de l'hydrogène purs, on obtient aussi une poussière de mercure grise contre les parois de l'éprouvette, mais il n'y a point de cristaux, et l'hydrogène et l'oxygène disparaissent dans le rapport voulu sans oxyder le mercure.

La formation de l'acide nitrique paraît être due à la température élevée qui est engendrée par la combustion du gaz, quand ce dernier n'est pas trop étendu; on peut l'empêcher en mélangeant préalablement le gaz combustible avec un autre gaz, tel que l'air atmosphérique, jusqu'à ce que l'étincelle électrique ne l'allume que difficilement. Dans cet état de chose, le gaz brûle à une température beaucoup plus basse et sans donner naissance à de l'acide nitrique, ainsi que M. *Kolbe* l'a prouvé par plusieurs expériences.

ESSAI DE LA PURETÉ DE L'ACIDE NITRIQUE. — Pour reconnaître la présence du fer dans l'acide nitrique, on avait proposé de le mélanger avec une ou deux gouttes d'une dissolution de rhodanure potassique, qui, en présence du fer, produit une coloration rouge. Les doutes émis par M. *Trommsdorff* sur l'exactitude de ce procédé, ont engagé M. *Kipp* (2) à le soumettre de nouveau à l'expérience. Il a trouvé que de l'acide nitrique parfaitement exempt de fer pouvait aussi donner lieu à cette coloration; mais il a eu quelques échantillons d'acide nitrique qui ne la produisaient pas. Comme de l'acide nitrique pur ne peut contenir, en fait de corps étrangers, qu'un degré d'oxydation inférieur du nitrogène, M. *Kipp* a soumis une portion d'acide nitrique à la distillation, soit sur du bichromate potassique, soit sur de l'hyperoxyde plombique, et a obtenu ainsi un produit qui ne rougissait jamais par le rhodanure potassique; mais en faisant passer un courant d'oxyde nitrique dans le même acide, il acquérait cette propriété à un haut degré. Il a observé que l'ébullition seule ne suffit pas pour enlever à l'acide les dernières traces des degrés d'oxydation inférieurs.

M. *Kipp* ne s'est pas prononcé sur la nature du corps rouge, et ne l'a

(1) Ann. der chem. und Pharm., LIX, 208.

(2) Archiv der Pharmacie, von *Wackenroder* et *Bley*, XLVI, 32.

pas examiné. D'après ses données, il paraît probable que ce corps est le rubéan, dont la formation s'explique facilement au moyen de l'acide rhodanhydrique, qui s'emparerait de l'équivalent d'hydrogène d'un atome d'eau, dont l'oxygène se porterait sur le degré d'oxydation inférieur du nitrogène.

DEGRÉ D'OXYDATION SUPÉRIEUR DU NITROGÈNE. — L'on sait que M. *Barreswil* (1) a produit un degré d'oxydation supérieur du chrome au moyen d'acide chromique et d'hyperoxyde hydrique ; que cette nouvelle combinaison est bleue, soluble, peu stable, et qu'elle est composée, d'après ses expériences, de 2 at. de chrome et de 7 at. d'oxygène. Il paraît que, se laissant guider par l'analogie de la couleur bleue que prend l'acide nitreux pur, à une certaine concentration, ou par un refroidissement intense, il a été conduit à admettre que cette liqueur bleue renferme un degré d'oxydation supérieur du nitrogène $2\text{N} + 7\text{O}$, correspondant à l'acide chromique bleu, et il a cité quelques expériences en faveur de cétte opinion. Il faut avouer qu'elle est une des possibilités les plus invraisemblables : car elle revient à supposer que dans les conditions où se forment de préférence des degrés d'oxydation inférieurs, il se produirait en même temps un degré d'oxydation supérieur, que nous ne connaissons pas ; et M. *Barreswil* n'a cité aucune expérience tendant à prouver qu'en se décomposant cette nouvelle combinaison mette de l'oxygène en liberté, ou que cet oxygène soit employé d'une autre manière.

SOUFRE. ACIDE SULFURIQUE. — M. *Anthon* (2) a attiré l'attention sur les deux acides sulfuriques fumants qui se trouvent dans le commerce, et qui sont fabriqués en Bohême. L'un d'eux est brun et l'autre incolore, et en même temps un peu plus fort. Tous deux se préparent au moyen de vitriol calciné, et en mettant dans le récipient un peu d'eau que l'on sursature avec l'acide sulfurique anhydre, jusqu'à ce qu'elle devienne fumante. Pour obtenir l'acide incolore, on ajoute un peu d'acide nitrique à l'eau, de sorte qu'il est toujours souillé par de l'acide nitrique, et qu'il nuit à certaines préparations auxquelles on l'emploie, telles que la dissolution d'indigo. Il paraîtrait toutefois que l'addition d'eau dans le récipient est sans fondement ; car, d'après l'usage généralement reçu, l'on emploie à cet effet l'acide sulfurique ordinaire, qui a l'avantage de ne point convertir d'acide anhydre en acide hydraté.

M. *Dupasquier* (3) a fait quelques expériences sur l'acide sulfurique qui contient de l'arsenic. Malheureusement l'acide du commerce renferme de l'arsenic beaucoup plus souvent qu'on ne le croit ; circonstance

(1) L'Institut, n° 664, p. 320.
(2) Buchner's Repertorium für Pharmacie. Zweite Reihe, XLI, 367.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 415.

à laquelle il faut surtout faire grande attention dans des recherches médico-légales, où il s'agit de constater la présence de l'arsenic dans des cas d'empoisonnement. Il paraît, d'après ses données, que l'arsenic y est renfermé sous la forme d'acide arsenique, de sorte qu'on peut en séparer l'acide sulfurique par la distillation, sans craindre que l'arsenic n'accompagne ce dernier, pourvu toutefois qu'on évite les soubresauts qui pourraient projeter des gouttelettes de la partie non distillée.

Ni la distillation de l'acide sulfurique avec de l'acide chlorhydrique, dans le but de volatiliser l'arsenic sous la forme du surchlorure arsénieux, ni le traitement de l'acide étendu par l'hydrogène sulfuré, ne sont suffisants pour priver complétement l'acide des dernières traces d'arsenic; mais on atteint ce but très facilement au moyen du sulfure potassique. On étend l'acide sulfurique avec de l'eau, de manière à lui donner une densité de 1,6 (50° à 55° Beaumé), et l'on verse dans le liquide encore chaud la dissolution du sulfure potassique. Après quelques instants, tout le sulfure arsenique se précipite, et le plus souvent est d'une couleur foncée, due à la présence du sulfure plombique. Il est évident qu'il faut ajouter un excès de la sulfobase. Mais comme l'acide est souillé par le sulfate qui en résulte, M. *Dupasquier* préfère l'emploi du sulfure barytique, qu'on obtient par la calcination du sulfate barytique avec le charbon, parce qu'alors le sulfate barytique se précipite avec le sulfure arsenique. Il ne reste plus qu'à concentrer l'acide par l'ébullition, après l'avoir filtré au travers d'un tampon d'amiante placé dans le tube d'un entonnoir; ou bien on peut l'employer directement tel qu'il est. L'acide, ainsi purifié, ne donne pas trace d'arsenic à l'essai de Marsh.

NOUVEL ACIDE DU SOUFRE. — Il y a plusieurs années que M. *Th. Thomson* fit observer que le magma qui résulte de la décomposition réciproque d'hydrogène sulfuré humide et d'acide sulfureux, était acide et formé de soufre pénétré par un acide particulier, qu'il supposa composé de soufre, d'hydrogène et d'oxygène, sans le soumettre à un examen plus approfondi. D'autres chimistes avaient cru trouver que l'acide disparaissait au contact de l'eau, et que le produit final n'était que du soufre et de l'eau; de sorte que cet acide fut peu à peu complétement oublié.

M. *Wackenroder* (1) vient de reprendre ce sujet, sans toutefois, à ce qu'il paraît, avoir eu connaissance des expériences antérieures de M. *Th. Thomson*, et a été conduit à admettre qu'il se forme réellement un acide nouveau qu'il a appelé *acide pentathyonique*, et dont l'atome serait composé de 5 at. de soufre et 5 at. d'oxygène.

Pour préparer cet acide, on sursature de l'eau par du gaz acide sulfureux, puis on y fait passer de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la li-

(1) Archiv der Pharm., XLVII, 272; XLVIII, 140.

queur en ait l'odeur et la réaction, et enfin on évapore jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré en excès se soit séparé. Le soufre qui se précipite est à l'état de $S\gamma$, mou, et si divisé qu'il traverse le filtre. La liqueur ne devient limpide qu'après y avoir plongé des lames de cuivre bien décapées, qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'elles y conservent leur surface métallique (le cuivre réduit par l'hydrogène agirait probablement plus vite). Pour accélérer la clarification de la liqueur, on peut la verser sur des tournures de cuivre chauffées préalablement au rouge obscur, mais alors elle dissout un peu d'oxyde cuivrique. Une dissolution aqueuse de chlorure sodique, ou la saturation par une base, telle qu'un carbonate alcalin, facilite aussi la précipitation du soufre, mais alors on n'a plus l'acide pur.

Le liquide acide et clair peut être concentré jusqu'à ce qu'il atteigne une pesanteur spécifique de 1,37. Il a une saveur acide et un peu amère, il est incolore et inodore, rougit fortement le papier de tournesol, et peut être conservé pendant plusieurs mois à l'air sans s'altérer. Exposé à un froid intense, l'acide concentré a déposé des cristaux aciculaires qui n'ont pas pu être examinés à l'état isolé. Quand on le porte à l'ébullition dans une cornue, il dégage en premier lieu de l'hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux et de l'eau; la liqueur dans la cornue se trouble en vertu du soufre qui se précipite, et elle ne renferme ensuite que de l'acide sulfurique ordinaire.

Avec les bases salifiables, il produit des sels qu'on n'a pas encore réussi à obtenir à l'état solide, sans décomposition préalable, ni par l'évaporation, ni en mélangeant les dissolutions avec de l'alcool. Il faut toutefois en excepter peut-être le précipité qui se forme en versant de l'acétate plombique dans la liqueur obtenue par la saturation de l'acide au moyen de la baryte.

M. *Wackenroder* en a déterminé la composition de la manière suivante : Après avoir fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau privée d'air, jusqu'à une certaine saturation, il en a pris une quantité pesée, et l'a convertie, au moyen d'un courant de chlore, en acide sulfurique, qu'il a précipité par du chlorure barytique, puis il a pesé le sulfate barytique. Connaissant, par cette expérience préliminaire, la quantité d'acide sulfureux contenue dans la dissolution, il en a sursaturé une autre portion par de l'hydrogène sulfuré. Une addition de chlorure sodique à la liqueur en a ensuite précipité le soufre, qui a été lavé, séché et pesé à l'état fondu. Cette quantité de soufre correspondait à celle qui devait se séparer, dans la supposition que 5 poids atomiques de $\ddot{S}$ et de $\bar{H}S$ produisent 5 at. $\dot{\bar{H}}$, 5 at. S et 1 at. S^5O^5. Toutefois, le résultat principal a été obtenu en convertissant le nouvel acide filtré en acide sulfurique, et en pesant le précipité produit par le chlorure barytique. L'oxygène était déjà

connu, puisqu'on connaissait la quantité d'acide sulfureux contenu dans la liqueur, et le soufre a été déterminé au moyen du poids du précipité engendré par le chlorure barytique. Au moyen de ces données, il est arrivé par le calcul à trouver que 1,4704 de soufre avait été combiné avec 0,6944 d'oxygène. Or, 1,4704 : 0,6944 : : 1073,75 (5S) : 474,03, résultat qui ne diffère de 5 at. d'oxygène que de 25,97 ou de $\frac{1}{4}$ de poids atomique, et qui peut être considéré comme suffisamment exact, attendu qu'il est impossible, par l'oxydation à l'air, d'éloigner tout le soufre de l'hydrogène sulfuré que la liqueur retient encore après la séparation du soufre par le filtre.

En saturant l'acide pentathyonique par une quantité de base donnée, et convertissant ensuite l'acide en acide sulfurique, il a trouvé que sur 1 at. de base, l'acide renferme 5 at. de soufre, d'où il résulte que les sels neutres sont formés de $\dot{R}+S^5O^5$. Le précipité qu'il a obtenu en décomposant le sel barytique par de l'acétate plombique mélangé avec de l'ammoniaque, était un sel plombique, qui, d'après l'analyse, était composé de $5\dot{Pb}+S^5O^5+4\dot{\bar{H}}$; mais les propriétés de ce sel étaient identiques avec celles du sel $\dot{Pb}^2\ddot{\bar{S}}$, l'acide s'était par conséquent métamorphosé, car $S^5O^5=2\frac{1}{2}$ at. $\ddot{\bar{S}}$.

Cet acide semble devoir appartenir à la catégorie des acides copulés. En effet, lorsqu'on considère la métamorphose qu'il éprouve par l'ébullition dans une cornue, on peut difficilement s'empêcher de croire, ainsi que M. *Thomson* l'avait déjà supposé, qu'il renferme aussi de l'hydrogène ; car il n'est pas vraisemblable qu'une combinaison de soufre et d'oxygène puisse décomposer l'eau pour se suroxyder et dégager de l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène doit alors faire partie de la copule, qui doit être une combinaison formée de 1 équivalent d'hydrogène avec plus d'un atome de soufre : $\overset{''}{\bar{H}}$ ou $\overset{'''}{\bar{H}}$. Dans cette hypothèse, la copule se décompose, sous l'influence de l'ébullition, en $\overset{'}{\bar{H}}$ et soufre libre. L'acide, qui, de son côté, se scinde par l'ébullition en acide sulfureux et en acide sulfurique, se comporte sous ce rapport exactement comme l'acide dithyonique. Or, comme les nombres des atomes admis par M. *Wackenroder* peuvent être considérés comme exacts, il en résulte que la formule de cet acide doit être $\dot{\bar{H}}\,\overset{\therefore}{\bar{S}}+\overset{'''}{\bar{H}}$, et que ce n'est que l'équivalent d'hydrogène qui a échappé à son attention. Sans vouloir attacher une trop grande importance à ces hypothèses, il semble cependant évident qu'elles donnent à cet acide une forme plus vraisemblable, et qu'il vaudrait la peine de l'examiner de ce point de vue, d'autant plus qu'il jetterait un nouveau jour sur les acides tri- et tétrathyonique, qui deviendraient dès lors de l'acide dithyonique copulé avec $\overset{'}{\bar{H}}$ et avec $\overset{''}{\bar{H}}$.

Les propriétés des pentathyonates à l'état de dissolution prouvent du reste que ce nouvel acide n'est point un des deux derniers acides que nous venons de nommer.

Quand on sature l'acide par du carbonate sodique, l'on obtient le sel sodique, et la dissolution reste transparente et incolore. Sous l'influence de l'ébullition, elle devient jaune, développe une odeur fétide, analogue à celle du pentasulfide hydrique, et dépose des flocons de soufre jaune-verdâtre et poisseux; pendant le refroidissement, il se dépose encore un peu de soufre, mais d'une couleur blanche. La liqueur reste neutre pendant cette opération. Si l'on continue la concentration, elle dépose ensuite de grands cristaux de dithyonite sodique, qui sont bien connus, et vers la fin on obtient du sulfate sodique cristallisé. L'exposition de cette métamorphose est instructive; mais il est à regretter qu'elle n'ait pas été étudiée quantitativement, et que l'on n'ait pas mis la dissolution à l'abri de l'action oxydante de l'air pendant l'ébullition, parce qu'on aurait pu arriver à des résultats importants.

La dissolution du sel barytique se comporte différemment pendant l'évaporation; elle précipite une poudre cristalline d'un jaune blanchâtre, et renferme ensuite du dithyonite barytique.

Si l'on chauffe ce précipité à l'air libre, le soufre brûle, et il reste une poudre jaune-citron, insoluble dans les acides, et qui ne perd pas sa couleur jaune lorsqu'on la fond avec du chlorate potassique. Mais quand on la fait bouillir dans l'eau régale, elle produit du sulfate barytique, de l'acide sulfurique libre, et, si l'on interrompt l'ébullition trop tôt, du soufre libre. D'après les résultats analytiques, cette poudre est ou bien un mélange, ou bien un sel barytique dont l'acide est S^2O^3 (c'est précisément le même acide qui, selon toutes probabilités, est copulé avec l'oxyde éthylique dans l'acide sulfosulféthylique, et avec l'oxyde amylique dans l'acide sulfosulfamylique, et qui manque encore dans la série entre $\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}\!\!\!-}$ et $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}\!\!\!-}$). L'on voit d'après cela l'importance qu'aurait une étude plus approfondie de ce nouvel acide.

L'*acétate plombique* n'est pas précipité par l'acide pentathyonique; mais, dans le sel barytique, il produit un précipité blanc, soluble dans un excès d'acétate plombique.

Avec le *chlorure stanneux*, il produit un précipité blanc qui devient jaune quand on le laisse dans la liqueur. Une addition d'ammoniaque le fait passer au brun-chocolat.

Le *chlorure ferrique* produit seulement une liqueur jaune, et le cyanure ferrico-potassique n'y produit un précipité bleu qu'à la longue.

L'*oxyde cuivrique* se dissout dans l'acide.

Le *nitrate mercureux* y produit un précipité jaune abondant, qui noir-

cit au soleil ; quand le nitrate a été employé en excès, le précipité a une couleur plus blanche, et n'éprouve pas d'altération au soleil. En présence des acides tétra-, tri- et dithyoniques, le précipité est noir au commencement, et ensuite on obtient un précipité jaune de pentathyonate mercureux.

Le *nitrate mercurique*, le *chlorure mercurique* et le *cyanure mercurique* produisent un précipité blanc ou jaunâtre inaltérable.

Le *nitrate argentique* donne peu à peu un précipité jaune qui devient ensuite brun, puis noir, et qui finit par prendre l'aspect métallique.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide avec de la limaille de fer, il dégage de l'hydrogène sulfuré, dissout du sulfate et du dithyonite ferreux, et forme du sulfure de fer. L'acide qui a une pesanteur spécifique de 1,032, qu'on fait bouillir avec de la limaille de cuivre, dégage de l'acide sulfureux, et donne naissance à du sulfure cuivrique qui se précipite et à de l'acide sulfurique libre dans la liqueur. Le phosphore, le soufre et l'hydrogène sulfuré sont sans action sur l'acide pentathyonique ; mais le chlore et l'acide nitrique concentré le convertissent en acide sulfurique. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ne le troublent pas et ne le décomposent pas non plus.

TRANSFORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ EN ACIDE SULFURIQUE. — M. *Dumas* (1) a observé que l'hydrogène sulfuré qui s'échappe de l'eau dans les chambres de bains, à Aix en Savoie, produit sur le crépissage des murs du sulfate calcique qui finit par le désagréger et le faire tomber. Les rideaux, si on ne les lave pas souvent, deviennent acides par l'acide sulfurique engendré aux dépens de l'hydrogène sulfuré, et finalement ils perdent leur ténacité et s'émiettent entre les doigts. L'hydrogène sulfuré se décompose par conséquent d'une manière différente dans l'air humide, où il se convertit en acide sulfurique, que dans l'eau liquide, où il produit de l'eau et du soufre libre. On pourrait produire le même effet artificiellement en exposant du linge humide à + 40° ou 50° à l'action de l'hydrogène sulfuré ; mais, à la température ordinaire, il serait sans action.

PHOSPHORE ; POINT DE FUSION. — M. *Desains* (2) a fait des expériences sur le point de fusion du phosphore, et l'a trouvé situé à + 44°,2. Il fondait le phosphore dans de l'eau à + 45°, et maintenait cette dernière et le phosphore en agitation constante pendant le refroidissement, jusqu'à ce que le phosphore se figeât ; un thermomètre qui y plongeait donnait immédiatement la température. Par ce procédé il a évité l'incertitude qui résulte de ce que le phosphore en repos s'abaisse sans se figer à une tem-

(1) L'Institut, n° 669, p. 357.
(2) L'Institut, n° 655, p. 247.

pérature beaucoup plus basse que le point de solidification. Le phosphore a la même chaleur spécifique à l'état solide qu'à l'état fondu, savoir : 0,2 entre + 26° et 50°. La chaleur latente du phosphore fondu est 5,4.

LUEUR DU PHOSPHORE. — M. *Schœnbein* (1) a fait quelques essais sur la lueur du phosphore. A une température à laquelle le phosphore ne luit pas à l'air, telle que — 3°, il commence immédiatement à luire lorsqu'on le met en contact avec un fil de métal en communication avec le conducteur d'une machine électrique; l'électricité positive produit un effet plus prononcé que l'électricité négative. Quand on place le phosphore dans un fil tordu en spirale, de manière que le fil dépasse un peu, l'aigrette lumineuse s'échappe du fil ; mais l'on aperçoit dans l'intérieur une lueur plus intense, due aux produits de métamorphoses engendrés pendant la lueur du phosphore, et qui forme un cône dont le sommet, qui est le point le plus lumineux, est situé dans la spirale. Lorsque la décharge de l'électricité est très forte, il peut atteindre une longueur de 2 pieds, et au-delà. L'éponge de platine et même l'argent, que l'on obtient après la réduction de l'acétate argentique, déterminent, comme l'électricité, une lueur du phosphore à une température à laquelle il ne luit pas à l'état isolé. Mais la présence de corps gazeux, qui dans les circonstances ordinaires empêchent le phosphore de luire, font aussi cesser la lueur due à l'électricité ou au contact de ces métaux.

NITRURE DE PHOSPHORE. — M. *Gerhardt* (2) a fait des expériences en vue de prouver que le nitrure de phosphore n'existe pas, et sur les combinaisons qui résultent de l'action du gaz ammoniac sur le surchloride phosphorique.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du surchloride phosphorique, il se convertit en un corps blanc pulvérulent, en dégageant du gaz acide chlorhydrique. Pour achever la réaction, il faut pulvériser ce corps blanc et l'exposer de nouveau au courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé et qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Cette poudre blanche, d'après M. *Gerhardt*, est un mélange mécanique de sel ammoniac récemment formé avec un nouveau corps qu'il appelle *chlorphosphamide*, et qui ne peut pas être séparé du sel ammoniac sans se décomposer, pas mieux par voie humide que par voie sèche. Il lui attribue la composition exprimée par la formule $PCl^3N^2H^2 = \bar{P}\bar{Cl}^3 + 2\bar{N}\bar{H}^2$, qui représente l'amide du surchlorure phosphoreux. Il avoue que cette composition n'est qu'une hypothèse, mais il n'hésite pas à croire qu'elle est exacte et qu'elle doit être admise.

Quand on traite ce mélange par l'eau, une partie ne se dissout pas. La

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 37.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 188.

masse, qui auparavant était neutre, produit une dissolution acide renfermant beaucoup de sel ammoniac. La partie insoluble a été lavée avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne troublât plus le nitrate argentique.

Ce résidu insoluble, après la dessiccation, est une poudre blanche insipide. Quand elle a été convenablement lavée et séchée à 100°, on peut la chauffer à 200° sans qu'elle abandonne du sel ammoniac ou de l'eau. A une température supérieure, elle dégage de l'ammoniaque. Elle est composée de $PON^2H^3 = \ddot{\bar{P}} + \bar{N}^2H^3$, et complétement seule de son espèce, aucun autre corps n'ayant donné lieu à une combinaison analogue. Il l'a désignée par *phosphamide*. Ceux qui pourraient s'étonner de voir désigner par *amide* une combinaison renfermant moins d'hydrogène que l'amidogène n'en contient, doivent se rappeler que M. *Gerhardt* ne se laisse jamais arrêter par la logique.

Le même corps a été analysé par MM. *Liebig* et *Wœhler* (1), dont le résultat ne diffère qu'à l'égard de l'hydrogène de celui de M. *Gerhardt*. Ils l'ont considéré comme étant une combinaison formée de $\bar{P}N^2 + 2\dot{\bar{H}}$, c'est-à-dire un hydrate de nitrure de phosphore dont le mode de groupement, peu vraisemblable, devrait plutôt être représenté par $\dot{\bar{P}} + 2\bar{N}\bar{H}$, c'est-à-dire une imide d'acide phosphoreux avec deux équivalents d'imidogène.

Pour prouver que son analyse et sa formule sont exactes, M. *Gerhardt* a fait observer que lorsqu'on humecte la phosphamide avec un peu d'eau et qu'on la chauffe rapidement jusqu'au rouge, au fond d'un tube de verre, elle fond en dégageant des torrents de gaz ammoniac et laisse pour résidu de l'acide phosphorique vitreux; mais la même chose doit avoir lieu d'après la formule établie sur l'analyse de MM. *Wœhler* et *Liebig*. D'après la formule de M. *Gerhardt*, la moitié de l'hydrogène de l'eau se dégage à l'état de gaz hydrogène, et d'après celle de MM. *Liebig* et *Wœhler*, seulement le tiers; mais M. *Gerhardt* n'a pas mentionné ce dégagement d'hydrogène. Pour laquelle de ces deux formules l'expérience de M. *Gerhardt* est-elle le plus favorable?

Lorsque ce corps, entièrement privé d'eau, est soumis à la distillation sèche au rouge obscur, la moitié du nitrogène et tout l'hydrogène se dégagent, le nitrogène sous la forme d'ammoniaque. L'aspect du résidu n'a subi qu'une faible altération, il est un peu plus grisâtre. M. *Gerhardt* désigne cette combinaison par *biphosphamide* et en représente la composition par la formule $PON = \ddot{\bar{P}}\bar{N}$. Il la signale comme *la première amide qui ne renferme pas d'hydrogène*, et il ajoute pour bien caractériser

(1) Ann. der Pharmacie, XI, 143.

son idée : « A ce titre elle doit singulièrement embarrasser les partisans des radicaux et de la théorie dualistique. »

La masse qu'on obtient par la saturation complète du surchloride phosphorique par le gaz ammoniac, produit à la distillation sèche de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac, et pour résidu le nitrure de phosphore de M. H. *Rose*. D'après M. *Gerhardt* ce corps est composé de PHN=PN²H et renferme 1,6 p. 100 d'hydrogène. M. *Gerhardt* n'a jamais pu obtenir plus de 0,34 à 0,88 pour 100 d'hydrogène, mais il ne doute pas que tout le monde ne trouve malgré cela sa formule exacte, et il désigne en conséquence cette combinaison par *phospham*. La réfutation de M. *Gerhardt* s'accorde plutôt à constater l'exactitude de l'analyse de M. *Rose*. Cependant il serait important que ces expériences fussent répétées et contrôlées par des chimistes qui inspirent plus de confiance.

CHLORE. SOLUBILITÉ DANS L'EAU. — M. *Gieseler* (1) a publié un bon mémoire pratique sur la préparation, l'analyse et la manière de conserver l'eau de chlore dans les pharmacies, et dont on trouvera les détails dans l'original. Il a trouvé que l'on arrive facilement à dissoudre, en moyenne, 2 1/2 grains de chlore dans une once d'eau. Cette quantité d'eau peut bien se charger de 3 grains de chlore, mais le dernier demi-grain s'échappe facilement. La meilleure manière de déterminer la quantité de chlore dissous, est d'agiter l'eau avec une quantité donnée de chlorure mercureux, jusqu'à ce que l'odeur du chlore disparaisse. La perte de poids indique la proportion qui a été convertie en chlorure mercurique et dissoute. En précipitant l'eau de chlore par du nitrate argentique, on arrive à connaître combien d'acide chlorhydrique elle contient. Elle ne peut pas être conservée plus d'un an sans donner naissance à de l'acide chlorhydrique et à quelque acide du chlore.

CHLORE ET OZONE. — M. *Schœnbein* (2) a trouvé que l'ozone est absorbé par l'eau de chlore, quand on les agite ensemble, que la couleur de la dissolution disparaît et qu'elle acquiert une odeur qui n'est ni celle du chlore ni celle de l'ozone. Il en a conclu qu'il se forme un chlorure d'ozone, et n'imagine pas que la nouvelle combinaison puisse être l'un des degrés d'oxydation inférieurs du chlore.

ACIDE CHLOREUX. — A l'occasion de la préparation de l'eau de chlore, au moyen de chlorate potassique et d'acide chlorhydrique de 1,12 D., M. *Bœttger* (3) a montré que l'acide chlorhydrique et l'acide chlorique se décomposent toujours mutuellement dans la proportion de 2 équivalents d'acide chlorhydrique et 1 atome d'acide chlorique, pour donner naissance à 2 équiv. de chlore et 1 at. d'acide chloreux, sur lequel l'acide chlor-

(1) Archiv der Pharm., XLV, 1.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 49.
(3) *Ann. der Chem.* und Pharm., LVII, 381.

hydrique en excès est sans action. L'eau de chlore qu'on obtient par ce procédé est par conséquent un mélange d'eau de chlore avec une dissolution d'acide chloreux. Si pour 1/4 d'once de chlorate potassique bien pulvérisé on emploie 1 once d'acide chlorhydrique de 1,12 D., on obtient immédiatement une liqueur d'un jaune intense, qui dégage les deux gaz simultanément. Des grains de phosphore, gros comme des têtes d'épingles, qu'on projette dans le liquide, y brûlent sans danger et avec une vive lumière aux dépens de l'acide chloreux.

EAU RÉGALE. — Dans le Rapport de 1844, p. 38, j'ai mentionné l'opinion de M. *Baudrimont* sur l'eau régale, d'après laquelle cette dernière renfermerait une combinaison chimique de nitrogène, d'oxygène et de chlore. Il a fait connaître depuis lors les expériences (1) sur lesquelles il a fondé cette opinion. J'ajouterai quelques détails à ceux qui ont été mentionnés à l'endroit cité :

Pour la préparer il emploie 3 parties d'acide nitrique à 1,314 D. e 5 parties d'acide chlorhydrique à 1,156 D. Le mélange est incolore, mais il rougit sous l'influence de la chaleur. Quand on le porte à +86° et qu'on le maintient à cette température, il dégage presque uniquement le nouveau produit gazeux ; et si l'on fait passer le gaz à travers deux tubes en U successifs, dont le premier plonge dans un mélange d'eau et de glace et dont le second est entouré d'un mélange de glace pilée ou de neige et de sel marin, le premier tube retient l'eau et l'acide chlorhydrique, et la combinaison gazeuse se condense dans le second.

Lorsqu'on élève trop la température de la cornue, on obtient une moins grande proportion de la nouvelle combinaison et d'autant plus d'acide qui se condense dans le tube à 0°. A +109°,8 le liquide entre en ébullition et se maintient dans cet état longtemps à la même température. Mais cette température est précisément celle à laquelle la nouvelle combinaison se détruit, de sorte que tout le produit de la distillation se condense dans le premier tube et rien dans le second, par lequel s'échappe du chlore et de l'oxyde nitrique.

L'analyse du liquide condensé a présenté de grandes difficultés. Le nitrogène a été déterminé en faisant passer la vapeur du liquide sur du cuivre métallique très divisé et chauffé au rouge, et le chlore en dissolvant une quantité donnée de ce liquide dans de l'eau pure et précipitant par le nitrate argentique. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Nitrogène. . . .	12,6	2	12,857
Chlore.	65,0	4	65,111
Oxygène (perte). .	22.4	3	22,032

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 24. Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 87.

$=\bar{N}\bar{G}l^2O^3$. Ces proportions sont exactement celles qui sont les plus ordinaires dans les combinaisons que forment plusieurs éléments, en se combinant avec le chlore et l'oxygène; elles représentent celles de l'acide, dans lequel l'oxygène, qui y manque, est remplacé par le même nombre d'équivalents de chlore. A la page 38 du Rapport de 1844, j'ai dit que la formule la plus simple pour en exprimer la composition était $\dot{\bar{N}}+2\dot{\bar{G}}l$, c'est-à-dire du bihypochlorite nitreux; mais il n'est pas probable que, pour lui donner naissance, le chlore s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique. Si au contraire on multiplie les éléments par cinq, on obtient $3\ddot{\bar{N}}+2\bar{N}\bar{G}l^5$ (cette formule a été défigurée à l'endroit indiqué par une faute d'impression), c'est-à-dire une combinaison de 3 atomes d'acide nitrique et 2 atomes de surchloride nitrique, dont la composition est plus vraisemblable et qui se scinde en 5 atomes d'acide nitreux et 5 équivalents de chlore. D'après la première formule, le poids atomique est 1361,62 et d'après la seconde 5 fois plus élevé 6808,10. Aucune de ces explications ne rend compte néanmoins de la couleur rouge de la combinaison gazeuse, qui évidemment semble indiquer la présence de l'acide nitreux; de sorte que l'on est conduit à une troisième explication, qui est peut-être la plus probable de toutes, savoir, que 2 équivalents d'acide chlorhydrique réduisent 1 atome d'acide nitrique en 1 atome d'acide nitreux et 2 équivalents de chlore, ainsi qu'on le savait par les expériences de *Davy*. Ces deux corps peuvent être chassés simultanément du mélange ; et si le liquide qui résulte de la condensation de l'acide nitreux possède la propriété de condenser du chlore, qui s'y dissout comme un gaz se dissout dans un liquide, tout s'explique facilement, car l'analyse n'a fourni que 2 équivalents de chlore pour 1 atome d'acide nitreux, et il est probable que ce liquide pourrait en dissoudre davantage. Dans cette supposition, le corps en question n'est point une combinaison chimique, ainsi qu'on peut le prévoir aisément de toutes les réactions. Nous pouvons par conséquent nous séparer pour toujours de l'acide chloronitrique de M. *Baudrimont*.

M. *Schoenbein* (1) a fait quelques essais qui montrent l'influence que peut exercer le degré de concentration de la liqueur sur la réaction entre les corps en question. Si dans de l'eau de chlore ou de brome on fait passer une quantité convenable de vapeurs rouges d'acide nitrique, l'eau et l'acide nitrique se décomposent, il se forme de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, et la liqueur perd odeur et couleur; mais si l'on condense du gaz acide chlorhydrique à 0° dans de l'acide nitrique très concentré et pur, ce dernier prend immédiatement la couleur et l'odeur de l'eau régale.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 144.

Brome et iode.—Plusieurs chimistes (1) ont publié des méthodes pour extraire le brome et l'iode d'eaux-mères qui en contiennent ou de sources thermales qui renferment de l'iodure potassique. Je dois me borner ici à indiquer les mémoires originaux pour que ceux qui désireraient connaître les détails sachent où les chercher.

M. *Righini* (2) a trouvé dans le commerce de drogueries de l'iode falsifié avec du chlorure potassique; fraude qui peut être découverte en dissolvant un échantillon de la marchandise dans l'alcool.

Bore. Nouvel hydrate de l'acide borique. — MM. *Ébelmen* et *Bouquet* (3) ont décrit un nouvel hydrate borique qui était inconnu. Lorsqu'on chauffe à 160° de l'acide borique cristallisé et pur, et qu'on le maintient longtemps à cette température, jusqu'à ce qu'enfin il ne perde plus de son poids, il laisse un résidu fondu, qui après le refroidissement est transparent, à cassure vitreuse, et qui ressemble parfaitement au verre de borax. D'après leur analyse, il est composé de $\dot{H}\dddot{B}^2$ et correspond par conséquent au degré de saturation du borax.

Nous possédons actuellement trois combinaisons d'acide borique et d'eau.

L'acide cristallisable $\dot{H}^3\dddot{B}$, l'acide effleuri à 100° $\dot{H}\dddot{B}$, qui est identique avec celui qui reste dans la liqueur sans se dissoudre à la préparation du borate éthylique (Rapport de 1845, p. 438), et enfin celui que nous venons de décrire, $\dot{H}\dddot{B}^2$, qu'on obtient par la fusion à 160° et qui contient 11,4 pour 100 d'eau.

Surbromide borique. — M. *Poggiale* (4) a fait passer des vapeurs de brome anhydre sur un mélange d'acide borique et de poussière de charbon chauffé au rouge et a obtenu du surbromide borique. Il ressemble en tous points au surchloride bromique; il est gazeux et produit au contact de l'eau, de l'acide bromhydrique et de l'acide borique. Il condense 1 1/2 fois son volume de gaz ammoniac sec, et donne naissance à un sel cristallisable, très soluble dans l'eau et qui, selon M. *Poggiale*, produit de l'hydrate de brome et du borate ammonique, ce qui doit être évidemment une erreur. Je saisis cette occasion pour attirer l'attention des chimistes sur ce que les combinaisons de chlorides, bromides et fluorides avec l'ammoniaque, produisent dans cette circonstance, quelque composé analogue aux amidates ammoniques (Rapport de 1846, p. 439), ainsi que l'a prouvé M. *Laurent*, à l'égard de la combinaison d'un acide anhydre avec l'ammoniaque.

Silicium. Pesanteurs spécifiques différentes de l'acide silicique.

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 154-167, 312-317, 391-399.
(2) Ibid., p. 35.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 63.
(4) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 458.

—M. *Schaffgotsch* (1) a prouvé, par des expériences détaillées et exactes, que l'acide silicique possède, dans les états différents qu'il présente, des pesanteurs spécifiques différentes, ainsi que M. *H. Rose* l'a observé pour l'acide titanique ; mais les différences de pesanteur spécifique de l'acide silicique sont beaucoup plus grandes. L'acide silicique cristallisé et le grès quartzeux, privés d'eau par la chaleur rouge, ont une pesanteur spécifique de 2,649 à 2,661. L'acide silicique qu'on obtient dans les analyses minérales a pour pesanteur spécifique 2,2; mais celui qui provient des minéraux du genre de l'opale varie entre 2,2 et 1,39 et même 1,34. La cause de cette anomalie n'est pas encore connue.

CARBONE. PROPRIÉTÉ DU CHARBON DE PRÉCIPITER DES CORPS DISSOUS. — M. *Weppen* (2) a poursuivi ses expériences (Rapport 1846, p. 81) sur la propriété du charbon de précipiter des corps dissous, et a trouvé que le charbon qui a servi à précipiter un certain sel métallique a la faculté d'en précipiter ensuite un autre, puis un troisième et ainsi de suite, et que le métal qui est précipité sur le charbon peut en précipiter ensuite un autre sans se dissoudre lui-même dans la liqueur. M. *Weppen* croit que le corps précipité est uniquement le métal, mais il est plus vraisemblable que ce soit ou le sel lui-même ou bien un sel basique qui se précipite sur le charbon. Il n'a fait aucune recherche pour déterminer ce qui reste ensuite dans la liqueur qui a été précipitée. Il a également continué ses expériences sur la précipitation de matières végétales amères en dissolution dans l'alcool et dans l'eau.

GAZ DES HAUTS FOURNEAUX. — M. *Bunsen* (3), aidé par M. *Playfair*, a fait un travail très détaillé et d'une grande exactitude sur la composition des gaz qui se dégagent des hauts fourneaux anglais. Dans ce travail, il a fait usage d'une méthode eudiométrique pour l'analyse des gaz en général, sur laquelle j'aurai l'occasion de revenir plus bas, dans le chapitre des analyses chimiques. Ce travail est une des plus belles recherches qui aient été faites, non seulement à l'égard de l'analyse des produits gazeux, mais aussi relativement aux données sur la manière dont ils sont engendrés. Je rappellerai à cette occasion le premier travail de M. *Bunsen* sur ce sujet, dont j'ai rendu compte dans les Rapports 1840, p. 40, et 1841, p. 41.

Les dimensions de ce Rapport ne permettent pas d'entrer dans tous les détails qui mériteraient d'être mentionnés, vu leur importance, mais il faut espérer que le travail complet sera porté sous peu à la connaissance des amis de la science, par les journaux scientifiques allemands.

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 147.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 354.

(3) Report of the British Association for the Advancement of Science, for 1845, p. 142.

Ce travail a été suscité par une invitation faite à une des sessions précédentes de l'Association Britannique, et a pour objet l'analyse des gaz qui se dégagent par la combustion de la houille dans les fourneaux dans lesquels on fond, au moyen de la houille, les minerais de fer anglais récents. Il commence par une appréciation des méthodes suivies pour l'analyse des gaz, qui peut s'effectuer, ou bien par la détonation avec de l'oxygène sur du mercure, ou bien en faisant passer le gaz sur de l'oxyde cuivrique pesé et incandescent, recueillant le gaz acide carbonique et l'eau de la manière ordinaire, déterminant le nitrogène par le volume et la quantité d'oxygène employée par la perte de poids de l'oxyde cuivrique réduit partiellement. M. *Bunsen* avait employé la première méthode dans ses premières recherches indiquées plus haut, et elle a été suivie plus tard par MM. *Scheerer* et *Langberg* pour l'analyse des gaz des hauts fourneaux de l'usine de fer de Bærum, en Norvége (Rapport 1844, p. 43). La seconde a été employée par M. *Ebelmen* (Rapport 1842, p. 44). La comparaison de ces deux méthodes analytiques a conduit à deux différences bien distinctes. 1° D'après la première méthode, le quantité d'acide carbonique va en augmentant du haut en bas, dans le haut fourneau, jusqu'à une certaine profondeur, à partir de laquelle elle va en diminuant en se rapprochant du fond; tandis que, par la seconde méthode, l'acide carbonique augmente graduellement du haut en bas. 2° La première méthode signale la présence d'hydrogène carboné et très peu d'hydrogène pur, tandis que la seconde n'a point indiqué d'hydrogène carboné et une quantité d'hydrogène pur, montant à 2 à 6 p. 100 du volume du gaz. Il est évident que si un mélange d'oxyde carbonique et d'hydrogène carboné brûle de manière à ne pas permettre de déterminer avec précision le changement de volume, on peut calculer le résultat d'après un mélange d'oxyde carbonique et d'hydrogène pur. D'après cela, il paraîtrait que les différences que présentent les expériences de M. *Ebelmen* doivent être attribuées à la méthode moins exacte qu'il a employée.

Les gaz qui se développent dans un haut fourneau sont dus à deux sources différentes, dont l'une est la distillation sèche de la houille, dont les produits se trouvent principalement dans la partie supérieure du fourneau, et dont l'autre est la combustion du charbon dans la partie inférieure, aux dépens de l'air insufflé. Cette distillation sèche de la houille, dont les produits sont entraînés par le courant d'air venant d'en bas, convertit la houille en coke; mais cette transformation n'a pas toujours lieu à la même hauteur du fourneau, elle dépend de la grosseur des morceaux de houille que l'on introduit par en haut, dont les plus gros pèsent quelquefois une vingtaine de livres et arrivent à une plus grande profondeur, avant d'être carbonisés, que les plus petits, qui, selon leur petitesse, sont carbonisés de plus en plus haut. Cette circonstance est une

cause de variation dans la nature des gaz ; car lorsque les produits de distillation se forment très près de la partie supérieure, ils sont entraînés par le courant d'air dans le même état à peu près qu'ils ont dès l'origine, tandis que lorsqu'ils proviennent de la partie inférieure et qu'ils doivent traverser toute la masse de charbon incandescent, leur composition en est altérée.

Pour arriver à connaître la nature de ces produits de distillation, l'on a fait deux essais préliminaires en employant la même houille (de Gasforth) que l'on brûle dans le haut fourneau (Alfreton iron works) dont on se proposait d'analyser les gaz. Cette distillation sèche a été effectuée dans un tube de verre disposé comme pour une analyse organique, et muni d'un récipient tubulaire, pour recueillir les produits qui devaient se condenser facilement par le refroidissement. A partir de ce tube, le gaz passait dans un tube à chlorure calcique pour absorber l'humidité et l'ammoniaque, de là dans un tube de Liebig contenant une dissolution d'oxyde plombique dans l'hydrate potassique, pour absorber l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, puis de nouveau sur du chlorure calcique, avant de traverser un vase renfermant du chloride antimonique destiné à absorber le gaz élayle, ensuite dans un tube de Liebig avec une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, pour retenir les parties qui auraient pu être entraînées du tube précédent, telles qu'acide chlorhydrique ou chlorure élaylique, et en dernier lieu sur de la ponce pénétrée d'acide sulfurique, avant de se rendre dans la cuve à mercure où le gaz devait être analysé.

Dans un de ces essais, l'on a chauffé la houille successivement à partir de l'extrémité fermée du tube en se dirigeant vers l'autre extrémité, pour que les produits de distillation ne passassent jamais sur des charbons incandescents. Dans un autre essai, on a chauffé dans l'ordre inverse, de sorte que ce n'étaient que les produits du commencement de l'opération qui sortaient intacts du tube, tandis que les produits subséquents avaient à passer sur un lit de coke incandescent de plus en plus grand. On a réussi ainsi à produire en petit ce qui se passe dans le haut fourneau.

100 p. de houille ont fourni dans cette opération :

Coke.	68,925
Goudron.	12,230
Eau.	7,569
Hydrogène carboné CH^4. . . .	7,021
Oxyde carbonique.	1,135
Acide carbonique.	1,073
Elayle CH^2 (gaz oléfiant). . . .	0,753
Hydrogène sulfuré.	0,549
Hydrogène.	0,499
Ammoniaque.	0,211
Nitrogène.	0,035

Quant à l'élayle qui s'est condensé dans le chloride antimonique, on a bien obtenu du chlorure élaylique par la distillation du chloride avec un peu d'eau. Mais lorsqu'on a soumis toute la masse de chloride à une analyse par la combustion, elle n'a fourni que 12,1 d'hydrogène sur 87,9 de carbone, ce qui semblerait indiquer que le gaz contenait un hydrogène carboné encore plus riche en carbone. Toutefois il n'y a pas lieu de s'étonner de ce résultat, qui n'a rien d'extraordinaire, car le chlore du chlorure élaylique se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et laisse un hydrogène carboné dont le poids atomique est plus élevé ; de sorte que, sans commettre une grande erreur, on peut admettre que le gaz condensé par le chloride antimonique est de l'élayle.

En ajoutant les produits de la distillation dans le haut fourneau avec les produits de la combustion aux dépens de l'air dans la partie inférieure, on peut calculer *à priori* la composition du gaz qui s'échappe du haut fourneau. Le résultat de ce calcul s'accordait avec celui de l'expérience autant que deux analyses du même gaz peuvent s'accorder entre elles. On peut donc admettre que ce sujet est entièrement exploré.

Le tableau que nous donnons plus bas réunit les résultats définitifs de l'analyse du gaz pris à différentes profondeurs dans le haut fourneau :

PROFONDEUR au-dessous du sommet, en pieds.	5	8	11	14	17	20	23	24	34
Nitrogène. .	55,35	54,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,05
Acide carbonique. . .	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,19	10,08	—
Oxyde carbonique. .	25,97	20,24	23,16	19,32	18,77	19,43	29,97	25,19	37,43
Hydrog. carboné, CH^4.	3,75	8,23	4,57	6,64	4,31	4,40	1,64	2,33	—
Hydrogène..	6,73	6,49	9,33	12,42	7,62	4,83	4,92	5,65	3,18
Elayle CH^2. .	0,43	0,85	0,95	1,57	1,38	—	—	—	—
Cyanogène..	—	—	—	—	—	—	trace	trace	1,34

Nous voyons apparaître le cyanogène, à partir de 23 pieds de profondeur ; d'où peut-il provenir ? MM. *Bunsen* et *Playfair* ont pu aussi résoudre cette question au moyen des expériences qu'ils ont été à même de faire.

Ils ont percé un trou à 2 pieds 9 pouces au-dessus du creuset, et y ont introduit un tube de fer forgé, sans toutefois l'enfoncer jusqu'au centre du fourneau, car il aurait été fondu, mais en ne le poussant qu'à une certaine profondeur dans le mur. Au travers de ce tube se dégageait un gaz opaque, qui brûlait avec une flamme jaune et lumineuse, semblable

à celle qui résulte de la combustion du gaz qui se dégage pendant la préparation du potassium. Au bout de peu de temps, le tube a été obstrué par un corps qui s'y condensait, et qui, à la suite de l'examen qu'on en a fait après l'avoir sorti du tube, s'est trouvé être du cyanure potassique soluble dans l'eau. L'extrémité du tube qui avait pénétré le plus avant était tapissée d'une masse grisâtre, qui était un mélange de cyanure potassique et de potassium qui se dissolvait dans l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Les minerais de fer renferment 3/4 p. 100 de potasse, et la houille en renferme aussi une trace, 0,07 p. 100; mais quelque insignifiante que puisse paraître cette quantité, elle n'en monte pas moins à plus de 270 livres dans les vingt-quatre heures. Cette potasse est réduite et se combine avec le cyanogène, engendré par l'action du nitrogène de l'air sur le charbon. Le cyanure potassique est volatilisé par la haute température et est décomposé par le courant d'air en potasse qui se carbonate, tandis que le cyanogène mis en liberté suit le courant de gaz et est décomposé à son tour dans la partie supérieure. Ceci explique pourquoi l'on a trouvé souvent du cyanure potassique dans les fissures des parois des hauts fourneaux.

Les produits gazeux combustibles qui sont engendrés dans les hauts fourneaux entraînent ainsi une partie très considérable de combustible, qui ne produit point de chaleur et qui, dans d'autres circonstances, pourrait en produire si ces produits étaient entièrement convertis en acide carbonique et eau. Cette perte, d'après leur calcul, est tellement considérable, que ce n'est que 18,5 p. 100 du combustible qui est utilisé par le haut fourneau, tandis que tout le reste s'échappe du fourneau avec le gaz. Ce gaz est lui-même un combustible qui est d'autant plus riche qu'on le prend plus près du sommet. Ils ont fait le calcul que la combustion de ce gaz avec de l'air atmosphérique pourrait produire une flamme dont ils évaluent la température à 1695°,2 de degrés thermométriques; température plus que suffisante pour fondre le fer, et qui devrait être utilisée dans ce but d'une manière convenable.

Ils ont montré en outre comment on pourrait s'y prendre pour recueillir, dans de l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque qui est engendrée par la première action de la chaleur sur la houille, pour l'utiliser sous la forme de sel ammoniac.

Nouvel acide produit par le chlore sur la chloroxamide — M. *Cloez* (1) a trouvé que lorsqu'on mélange la chloroxamide (trichloroxamide, Rapport 1845, p. 440) avec un peu d'eau, et qu'on l'introduit dans un flacon rempli de chlore, que l'on bouche ensuite, elle se convertit peu

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 305.

à peu en un autre corps cristallisable, qui possède les propriétés d'un acide, et qu'il a appelé *acide chloracétamique*, parce qu'il a conservé le nom d'acide chloracétique pour l'acide trichloroxalique. Nous ne lui donnerons point le nom d'acide chloroxamique, bien que cet acide ne soit pas encore connu, parce qu'il pourrait être découvert plus tard, et que sa composition est représentée par 1 at. de chloroxamide et 1 at. d'acide chloroxalique. L'acide découvert par M. *Cloez* a une composition très différente. Le chlore y remplace un équivalent d'hydrogène de la chloroxamide, et le nouvel acide, purifié convenablement par des cristallisations, renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	12,1	4	12,3
Hydrogène. . .	0,8	2	0,5
Nitrogène. . . .	7,0	2	7,2
Chlore.	71,4	8	71,9
Oxygène. . . .	8,7	2	8,1

$= C^4H^2N^2Cl^8O^2$. La perte d'hydrogène qui a eu lieu à la formation de l'acide ne peut provenir que de l'oxamide, et l'équivalent de chlore a converti le chloride oxalique, $\not{C}Cl^3$, en 2 at. de surchloride carbonique, $2\not{C}Cl^2$. Mais l'oxamide, réduit à l'état de $\not{N}\not{H}\dot{\not{C}}$, ne peut pas être le corps acide qui sature les bases dans les combinaisons salines qu'il forme ; cet acide doit être l'acide carbonique, et la composition doit en être exprimée par $\not{N}\not{H}C+\ddot{C}$, c'est-à-dire de l'acide carbonique combiné avec la carbimide, corps qui résulte de la carbamide par la perte de 2 at. d'hydrogène et de 1 at. d'oxygène, $\not{N}\not{H}^2\dot{C} - \not{H}O = \not{N}\not{H}C$. La formule de l'acide devient, d'après cela, $\ddot{C} + (\not{N}\not{H}C + 2\not{C}Cl^2)$, et l'acide pourrait être désigné par *acide chlorocarbimidique.* Les acides carboniques copulés, qui ne sont pas décomposés par l'eau, cristallisent sans eau de cristallisation. Nous en connaissons plusieurs, bien qu'un grand nombre nous ait échappé, parce que les chimistes qui les ont découverts ne les ont pas envisagés comme des acides copulés.

Cet acide cristallise en longues aiguilles prismatiques, incolores ou presque incolores. La saveur en est désagréable ; il fond quand on le chauffe et sublime partiellement sans altération. Il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther.

Avec les alcalis, il produit des sels neutres qui peuvent être obtenus à l'état solide. Quand on fait bouillir le sel potassique avec un excès de potasse, il dégage de l'ammoniaque et se convertit en chlorure et en carbonate potassique.

Le sel ammonique se réduit par l'évaporation dans le vide en masse amorphe qui absorbe ensuite l'humidité de l'air, et produit des paillettes

cristallines, brillantes. Il est neutre et ne précipite pas le nitrate argentique.

Ces sels mériteraient d'être mieux étudiés que ne l'a fait M. *Cloez*.

Cyanogène. — M. *Kolbe* avait signalé qu'on obtient du cyanogène en soumettant à la distillation sèche un mélange de cyanure ferroso-potassique, de manganèse et de bisulfate potassique. M. *Harzen-Müller* (1), qui a répété cette expérience, a trouvé qu'on obtient, en effet, beaucoup de gaz, mais point de cyanogène; ce gaz est composé des produits de décomposition du cyanogène, savoir: d'acide cyanhydrique, de carbonate ammonique, de cyanure ammonique, d'oxyde carbonique et de nitrogène.

Sulfocyanogène.— *Jamieson* (2) a fait des recherches, dans le laboratoire de M. *Liebig*, sur le sulfocyanogène (Rapport 1841, p. 43; 1843, p. 51; 1845, p. 71), qui, d'après les analyses de M. *Parnell* et de M. *Vœlckel*, est composé de $C^8H^4N^8S^8O$. M. *Jamieson* a trouvé que lorsqu'on le fait bouillir dans de l'eau, tant que celle-ci en extrait quelque chose, l'eau dissout de l'acide rhodanhydrique et une petite quantité d'un corps jaune sulfuré, et laisse pour résidu un sulfocyanogène sous la forme d'un corps jaune pulvérulent, qui renferme moitié moins de carbone, de nitrogène et de soufre, et est composé, d'après son analyse, de $C^4H^4N^4S^4O$. Ce résultat analytique s'accorde parfaitement avec la formule. M. *Jamieson* le considère comme étant formé de 1 équivalent de rhodanogène, 1 équiv. d'acide rhodanhydrique et 1 at. d'eau. Cette composition s'accorde bien avec le nombre des atomes élémentaires, mais la présence de l'eau n'est pas très vraisemblable. Il n'a mentionné aucune expérience sur les propriétés chimiques de ce corps.

Nouveau corps halogène composé.—Dans le même mémoire, M. *Jamieson* a indiqué la préparation d'un nouveau corps halogène composé. Lorsqu'on dissout du sulfocyanogène dans une dissolution concentrée de sulfhydrate potassique, l'hydrogène sulfuré en est chassé avec effervescence, et quand, avec le concours de la chaleur, le dégagement de gaz s'arrête, il ne reste plus qu'un faible résidu brun. La dissolution contient du carbonate potassique, du rhodanure potassique, un sulfure potassique supérieur et une combinaison de potassium avec un nouveau corps halogène composé, de la même espèce que ceux qui ont été découverts par M. *Voelckel* (Rapport de 1845, p. 59-71). Une addition d'acide acétique en précipite un hydracide et le soufre du sulfure potassique, mais une partie reste en dissolution avec l'acide rhodanhydrique, et peut être obtenue par l'évaporation spontanée. Après des lavages avec l'eau,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 102.
(2) Ibid., LIX, 339.

on traite le précipité par de l'ammoniaque caustique, qui dissout l'hydracide et laisse le soufre pour résidu. La petite portion de soufre qui a pu se dissoudre se précipite de nouveau en exposant la dissolution à une douce chaleur. Cela posé, on la fait bouillir avec du charbon animal, on filtre, et après le refroidissement on précipite l'hydracide par l'acide chlorhydrique. Il se sépare sous la forme d'une poudre d'un blanc de neige.

M. *Jamieson* l'a appelé *acide sulfomellonhydrique ;* dénomination qu'on ne peut pas lui laisser, puisqu'il contient plusieurs équivalents d'hydrogène et que, par conséquent, il est un corps très différent du mellan. Puisqu'un grand nombre de corps halogènes ont des noms qui rappellent une couleur, on pourrait suivre le même principe pour celui-ci et l'appeler *achromanogène*, acide *achromanhydrique*, de α privatif et χρωμα, couleur; car il est incolore et ne produit que des combinaisons incolores, d'après les expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour.

Après la dessiccation, il constitue une poudre blanche, sans odeur ni saveur, mais qui rougit le papier de tournesol. Il n'est pas volatil, et se décompose par la distillation sèche entre 140° et 150° en hydrogène sulfuré qui s'échappe et mellan qui reste. Il est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout en faible quantité dans l'eau bouillante et s'en dépose par le refroidissement sous formes d'aiguilles fines et blanches. Il est presque complétement insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	22,51	6	22,5
Hydrogène. . .	2,68	8	2,5
Nitrogène. . .	35,02	8	35,0
Soufre. . . .	39,99	4	40,0
	100,20		

$= \bar{H} + C^6H^6N^8S^4 = Achr.$ Ses éléments sont combinés de telle manière que lorsque $4\acute{\bar{H}}$ en sont chassés par la chaleur, il reste 1 atome de mellan C^6N^8. Quand il se combine avec des bases oxydées, l'équivalent d'hydrogène est éliminé et remplacé par le radical de la base, et il se forme 1 atome d'eau.

Les sels alcalins, ceux des terres alcalines et quelques sels métalliques, sont solubles et peuvent être obtenus à l'état de cristaux incolores. Ils sont également solubles dans l'alcool.

Achromanure potassique, $KAchr + 3\dot{\bar{H}}$. Ce sel s'obtient en saturant à chaud la dissolution de l'acide par l'hydrate potassique, et il se dépose, par le refroidissement de la dissolution saturée, en prismes vitreux incolores. Les cristaux renferment 11,98 pour 100 d'eau qui ne s'échappe entièrement

qu'un peu au-dessus de 100°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on le chauffe dans une cornue, il dégage du sulfure ammonique et de l'acide cyanhydrique et laisse pour résidu un sel soluble, dans la dissolution duquel l'acide chlorhydrique produit un précipité gélatineux.

L'*achromanure sodique*, $NaAchr+3\dot{H}$, cristallise en tables transparentes qui ont un éclat gras, ou bien, par un refroidissement rapide, en petites lames nacrées. Il renferme 12,9 pour 100 d'eau qui en sont chassés à 130°.

L'*achromanure barytique*, $BaAchr+5\dot{H}$, s'obtient en faisant bouillir l'acide avec du carbonate barytique récemment précipité ; quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on filtre et on évapore. Il cristallise en aiguilles qui ont l'éclat du diamant et qui sont très solubles dans l'eau. Il renferme 16,5 pour 100 d'eau qui s'échappe au-dessous de 130°.

L'*achromanure strontique*, $StrAchr+4\dot{H}$, cristallise en grandes tables transparentes, qui ont un éclat cireux et qui renferment 14,95 pour 100 d'eau, qui s'échappent à 120°.

L'*achromanure calcique*, $CaAchr+2\dot{H}$, produit des cristaux vitreux de la forme de l'axinite et qui renferment 9,14 pour 100 d'eau, qui en est chassée à 120°.

L'*achromanure magnésique*, $MgAchr+6\dot{H}$, cristallise en aiguilles fines qui ont l'éclat du verre, sont très solubles dans l'eau et contiennent 23,92 pour 100 d'eau, qui en est chassée à 120°.

L'*achromanure argentique*, AgAchr, est un précipité floconneux, blanc, volumineux, insoluble dans l'eau et anhydre. Il ne noircit pas à la lumière et supporte une température de 100° sans s'altérer.

MELLAN. — Dans le Rapport précédent, p. 90, j'ai mentionné les idées de MM. *Laurent* et *Gerhardt*, qui sont en opposition avec celles de M. *Liebig*, sur la composition et la nature du mellan ; mais les chimistes français n'avaient pas encore démontré par des expériences décisives leur manière de voir. Leurs expériences ont été publiées (1) depuis lors et nous allons les passer en revue rapidement.

Le corps que M. *Liebig* appelle mellan est le résidu que laissent certains corps à la distillation sèche, après avoir été maintenus quelques instants à une incandescence modérée. Ces corps sont le sulfocyanogène, l'acide xanthanhydrique, le mélam, la mélamine, l'ammélide, la chlorocyanamide et les combinaisons de chlorure et de bromure cyanique avec l'ammoniaque. Toutefois, ils n'ont pas cité la dernière méthode proposée par M. *Liebig*, qui consiste à le préparer au moyen du mellanure mercu-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIX, 83.

rique, et qui est celle qu'il recommande de préférence, parce que les autres ne conduisent pas avec la même certitude à un composé exempt d'hydrogène.

MM. *Laurent* et *Gerhardt* le préparent de plusieurs manières, mais ils préfèrent ne pas employer des matières sulfurées, parce que pour chasser les dernières traces de soufre il faut élever la température à un degré qui entraîne la perte d'une trop grande portion du résidu.

Leur première expérience a été l'analyse du mellan qui constitue le résidu de la distillation sèche de la chlorocyanamide. Voici comment ils exposent leurs résultats analytiques, dans la supposition que C=75,0 et H=6,25 :

	Trouvé.				At.	Calculé.
Carbone. . .	36,0	35,8	36,4	35,78	6	36,0
Hydrogène . .	1,7	1,8	1,7	1,77	3	1,5
Nitrogène. . .	61,3	62,4	61,9	62,50	9	62,5

Ce qui frappe au premier coup d'œil est l'emploi de demi-équivalents d'hydrogène et de nitrogène, savoir 1 1/2 équivalent d'hydrogène et 4 1/2 équivalents de nitrogène. Cette licence se rattache à ce qu'ils appellent les lois du groupement moléculaire, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 90, et qui, pour s'accorder avec les faits ordinaires, exigent l'emploi de semblables exceptions. Si l'on compare le résultat du calcul, en admettant des équivalents entiers, avec les données de M. *Liebig*, sur la composition du mellan, on arrive à 2 équivalents de mellan combinés avec 1 équivalent d'ammoniaque $=2C^6N^8+N^2H^6$. Mais toutes les analyses ont donné un excès de 0,2 à 0,3 pour 100 d'hydrogène, qui prouve que dans la formule calculée il y a une erreur, car un écart de 0,2 à 0,3 pour 100 d'hydrogène est incompréhensible à moins qu'il ne soit dû à la présence d'une certaine quantité d'eau, dont l'oxygène est égal à 8 fois 0,2 ou 0,3, mais que le résultat de l'analyse ne signale point. Du reste, ils ont obtenu le même résultat que M. *Vœlckel* pour le glaucène (Rapport 1845, p. 60), et ils le reconnaissent ; mais M. *Vœlckel* lui a attribué une formule plus plausible, $C^4H^2N^6$.

Il résulte de tout cela que le mellan de MM. *Laurent* et *Gerhardt* est le glaucène de M. *Vœlckel* ; mais s'ensuit-il réellement que le mellan et le glaucène soient le même corps ? C'est la principale question de la querelle ; et nous verrons qu'il n'en est point ainsi.

Ils passent ensuite à l'explication de la formation du glaucène (nous emploierons cette dénomination (1) jusqu'à nouvel ordre) :

(1) C'est une mauvaise chicane d'avocat de donner au glaucène le nom de mellan, parce que M. *Liebig* l'avait considéré comme du mellan, avant que le glaucène eût été découvert par M. *Vœlckel* ; car M. *Liebig* a déclaré d'une manière positive que, quelles que soient les matières étrangères qui

1° *Au moyen de la chlorocyanamide.* Ils ont préparé ce corps en faisant digérer dans l'ammoniaque diluée du chlorure cyanique cristallisé, qui cédait à la dissolution du sel ammoniac et se convertissait en une poudre blanche, qu'ils ont analysée et trouvé composée de $C^3H^4N^5Cl$; formule qui revient à $C^6H^8N^{10}Cl^2$, en faisant usage d'équivalents entiers, et qui peut être représentée par $C^6N^8 + NH^4Cl$, c'est-à-dire 1 atome de mellan et 1 atome de sel ammoniac. Cette dernière manière de représenter ce corps, qu'elle soit réellement vraie ou non, peut cependant donner une idée de la décomposition qui a lieu sous l'influence de la chaleur. Ils ont trouvé en effet que par la distillation sèche de la chlorocyanamide, on obtient la moitié du chlore sous la forme d'acide chlorhydrique, et l'autre moitié sous celle de sel ammoniac, de sorte que 2 atomes $C^6N^8 + NH^4Cl$ donnent naissance à 1 équivalent HCl, 1 équivalent NH^4Cl et 1 atome $2C^6N^8 + NH^3$ ou de glaucène. A cette occasion, ils cherchent à prouver, en s'appuyant sur des citations des mémoires de M. *Liebig*, qu'il a admis dans la chlorocyanamide une quantité de chlore qui ne s'élève pas à la moitié de celle qu'ils ont obtenue dans leurs expériences, et que le dégagement d'acide chlorhydrique pendant la distillation lui a échappé. Cette contestation fait naturellement naître la question de savoir si cette chlorocyanamide est la seule qui existe, ce qui aurait dû être examiné d'une manière approfondie ; car, si par un traitement particulier on peut obtenir une chlorocyanamide dont la composition puisse être exprimée par $2C^6N^8 + NH^4Cl$, M. *Liebig* aurait raison, parce qu'elle donnerait à la distillation sèche du sel ammoniac et laisserait pour résidu C^6N^8, ou le mellan de M. *Liebig*. Mon intention n'est point dans cette circonstance de prendre la défense de M. *Liebig* ou de diminuer l'exactitude des données des chimistes français; je désire uniquement arriver à une connaissance exacte de la chose et j'indique les points faibles des données.

MM. *Laurent* et *Gerhardt* ont dissous la chlorocyanamide dans la potasse caustique, et ont obtenu ensuite, au moyen de l'acide chlorhydrique, un précipité blanc volumineux, qu'ils n'ont pas analysé, mais qui se dissolvait dans l'acide nitrique concentré, et dont la dissolution déposait, après l'évaporation, des cristaux aciculaires, qui se décomposaient au contact de l'eau. Le nitrate argentique produisait dans la dissolution nitrique des cristaux lamelleux, brillants, de la combinaison d'ammélide et d'oxyde argentique (Rapport 1838, p. 117, éd. s.).

La dissolution de l'amide dans la potasse caustique donnait avec l'acide acétique un précipité qui contenait de la potasse ; la dissolution dans l'am-

puissent être mélangées dans ces résidus de la distillation sèche ; qui renferment du mellan, il ne considère, lui, comme mellan que le corps qui, dans le mellanure potassique, est combiné avec le potassium. Voyez Rapport 1845, p. 56.

moniaque bouillante a produit avec le nitrate argentique une combinaison blanche pulvérulente, qui ne noircissait pas à la lumière, et dont ils ont calculé la composition à leur manière, d'après la quantité d'argent qu'elle a laissée après la combustion ; ils l'expriment par la formule $C^3H^4N^5AgO$.

Il reste encore à rechercher ce qu'est le précipité produit par l'acide chlorhydrique dans la dissolution potassique de la chlorocyanamide. Est-ce que ce corps est de l'ammélide, ou bien est-il un corps que l'acide nitrique peut convertir en ammélide, comme cela a lieu avec le mélam?

2° *Au moyen de l'ammélide.* Ils ont montré que le corps que produit la combinaison d'oxyde urénique et d'ammoniaque sous l'influence d'une douce chaleur (Rapport 1846, p. 497), et que MM. *Woehler* et *Liebig* ont trouvé composé de $C^6H^8N^8O^4$, est de l'ammélide. MM. *Gerhardt* et *Laurent* prouvent que cette formule exprime la véritable composition de l'ammélide, ce qui est effectivement très probable, car le résultat obtenu par M. *Knapp*, $C^8H^7N^9O^2$, sous la direction de M. *Liebig*, ne peut décidément pas être exact (Rapport 1838, p. 116, éd. s.). La meilleure manière, et en même temps la moins dispendieuse, de préparer ce corps, est de chauffer modérément la combinaison d'oxyde urénique et d'ammoniaque, qui en fournit la moitié de son propre poids.

En dissolvant l'ammélide jusqu'à saturation dans l'ammoniàque caustique bouillante, et ajoutant ensuite du nitrate argentique, ils ont obtenu la combinaison d'ammélide et d'oxyde argentique, qu'ils représentent par la formule $C^3H^3N^4AgO^2 = C^6H^6N^8O^2 + 2\dot{A}g$. Cette combinaison diffère de celle qui a été mentionnée plus haut, à l'égard de l'hydrogène, du nitrogène et de l'oxygène, sans qu'on puisse en concevoir la cause, si toutes les deux ont été obtenues au moyen d'une dissolution d'ammélide dans l'ammoniaque. En outre, en se combinant avec l'oxyde argentique, l'ammélide aurait perdu en dernier lieu seulement 1 équivalent d'hydrogène, mais 2 atomes d'oxygène; et qu'est-ce qu'est devenu l'un des deux atomes d'oxygène dont il n'est point rendu compte? S'est-il peut-être glissé des fautes d'impression dans les chiffres?

Quand on soumet l'ammélide à la distillation sèche, elle ne produit pas trace d'eau; on obtient en premier lieu du gaz ammoniac, puis de l'acide cyanique hydraté, ensuite un sublimé d'acide cyanurénique, et il reste du glaucène. 6 atomes d'ammélide produisent 6 atomes d'acide cyanique, 1 atome d'acide cyanurénique, $= C^2H^2N^2O^2$, 1 équiv. d'ammoniaque et 1 at. de glaucène $= 2C^6N^8 + NH^3$.

Je passe sous silence l'exposition qu'ils font de la production du glaucène au moyen de l'ammméline, du mélam et de l'acide xanthanhydrique, parce qu'il en a été question à l'occasion des recherches de M. *Vœlckel.* Ils ont également interprété la transformation du sulfocyanogène en glaucène, et ont analysé à cette occasion le sulfocyanogène, qu'ils ont trouvé

composé de $C^6H^2N^6S^6$, c'est-à-dire sans l'atome d'oxygène qu'un si grand nombre de chimistes y avaient constaté. La seule explication qu'ils donnent à cet égard est qu'ils s'y sont mieux pris que M. *Vœlckel* et M. *Parnell* pour le préparer et l'analyser.

Quant aux réactions de la potasse sur le glaucène, ils reconnaissent qu'ils n'ont pas pu obtenir des résultats assez positifs pour se prononcer. En traitant le glaucène par la potasse, ils ont obtenu la combinaison qui a été décrite, par M. *Liebig*, sous le nom de *mellanure potassique;* mais elle est rarement d'une composition constante, et exige pour cela que l'ébullition avec la potasse soit prolongée fort longtemps. Dans un essai où l'ébullition n'avait pas été suffisamment prolongée, ils ont précipité le soi-disant acide mellanhydrique, et ont trouvé qu'il renfermait principalement de l'ammélide qui était mélangée avec du soufre précipité, parce que le glaucène avait été préparé au moyen du sulfocyanogène. Dans une autre expérience où la transformation a été complète, ils n'ont pas pu débarrasser complétement l'acide mellanhydrique de la potasse entraînée. Ils se sont bornés, dans l'analyse, à déterminer le carbone et l'hydrogène, et laissent sous ce rapport beaucoup à désirer. Le résultat qu'ils ont obtenu s'accorde le mieux avec la formule $C^6H^4N^8O$, qui, dans l'opinion de M. *Liebig*, correspond à 1 équivalent d'acide mellanhydrique et 1 at. d'eau $= C^6N^8H^2 + \dot{H}$. Le mellanure argentique a été obtenu en dissolvant cet acide dans l'ammoniaque caustique et précipitant par le nitrate argentique; le résultat de l'analyse s'approche le plus de $C^6N^8H^2AgO$ ou de $C^6N^8Ag + \dot{H}$. Cette eau y est-elle contenue sous la forme d'hydrogène et d'oxygène ou sous la forme d'eau ? M. *Liebig* a séché ce sel à 180°, et MM. *Laurent* et *Gerhardt*, seulement à 100°. On ne comprend pas pourquoi, puisqu'il s'agissait de décider cette question, ils n'ont pas desséché à la même température, à moins qu'ils n'aient pas voulu le faire pour ne pas obtenir le même résultat que M. *Liebig*. Car les résultats de ce dernier et ceux des chimistes français se rapprochent beaucoup à l'égard du carbone, de l'hydrogène et de l'argent, et ne diffèrent que par l'influence qu'a pu exercer, dans l'analyse de M. *Liebig*, l'emploi d'une température plus élevée pour la dessiccation.

Ils ont trouvé en outre que, lorsqu'on traite le glaucène par le potassium à une température élevée, ils se combinent avec production de lumière et dégagement d'ammoniaque, et que le résultat de la combinaison est C^6N^8K, ce qui s'accorde avec l'analyse de M. *Liebig* du même corps.

En résumé, si l'on veut se rendre compte de l'état de la question par un jugement impartial, en se fondant sur les expériences, on arrive à ce résultat, que :

1° M. *Liebig* a souvent confondu le glaucène et le mellan; toutefois il

n'a pas encore été prouvé d'une manière décisive s'il n'est pas possible, en employant une chaleur convenable, d'éliminer 1 équiv. d'ammoniaque d'un atome de glaucène, et d'obtenir 2 équivalents de mellan pour résidu, ce qui est une question capitale.

2° Les chimistes français ont prouvé qu'il existe une combinaison de la forme de celle que M. *Liebig* appelle mellanure potassique, composée, conformément à son analyse, de $C^6N^8 + K$, ce qui porte à croire que la combinaison argentique est $C^6N^8Ag + \dot{H}$; mais que l'eau exige, pour en être chassée, une température plus élevée qu'on ne pouvait s'y attendre, et que les mellanures en général ont une grande tendance à absorber l'eau et à l'abandonner difficilement.

3° M. *Liebig* a raison quant à la question principale, savoir : qu'il existe un corps halogène composé de carbone et de nitrogène de la forme C^6N^8, le mellan, qui peut se combiner avec le potassium (et d'autres métaux).

MÉTAUX.—INCANDESCENCE PAR LES VAPEURS D'ALCOOL.—M. *Reinsch* (1) a montré que les métaux réduits sur des fils d'asbeste, qu'on a humectés avec leurs dissolutions, possèdent en général la propriété d'entrer en incandescence dans la lampe aphlogistique de *Davy*. Ce n'est pas seulement les fils dorés ou argentés de cette manière qui entrent en incandescence, mais aussi des fils recouverts de fer, de nickel, de cobalt, de plomb, etc., etc. Il plonge, par exemple, un fil d'asbeste d'abord dans une solution d'un sel ferreux, puis dans l'ammoniaque caustique, le passe rapidement dans de l'eau bouillante, le sèche et le porte au rouge dans la flamme d'une lampe à alcool. Ce fil, tourné en spirale autour de la mèche de la lampe, présente une incandescence plus vive qu'un fil de platine. Pour d'autres métaux, il trempe le fil d'abord dans le sel métallique, puis dans l'oxalate ammonique, le sèche et le chauffe au rouge un instant dans la flamme de l'alcool. Les fils ainsi préparés restent en incandescence plus ou moins longtemps, selon qu'ils sont plus ou moins vite altérés par l'air ambiant. L'étain et l'antimoine ne rougissent que difficilement ; le mercure présente une incandescence très courte, et le zinc et le manganèse ne rougissent pas du tout.

M. *Bœttger* (2) a montré, bien que ces expériences réussissent comme M. *Reinsch* les a décrites, ce que l'on savait du reste depuis longtemps par celles de *Doebereiner* et d'autres, que ce n'est pas le métal, mais son oxyde qui est le corps actif. L'oxyde chromique, l'oxyde ferrique, l'oxyde niccolique, l'oxyde cobaltique, l'oxyde manganique et plusieurs autres, produisent le même phénomène quand on les fixe sur de

(1) Jahrbuch für Pharm., XII, 339.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LX, 117.

l'asbeste, qu'on les chauffe dans la flamme d'une lampe à esprit de vin, puis qu'on souffle la lampe et qu'on touche la mèche avec l'asbeste recouvert d'oxyde ; ce dernier recommence immédiatement à rougir et reste en incandescence tant qu'il s'évapore de l'alcool de la mèche.

RÉDUCTION DES MÉTAUX PAR LE CHARBON. — En réponse à la théorie qui a été avancée par MM. *Leplay* et *Laurent*, que le charbon solide ne peut pas réduire les métaux et que l'oxyde carbonique seul possède cette propriété (Rapport 1838, p. 146, éd. 5), M. *Gay-Lussac* (1) a prouvé que, même en admettant que les expériences sur lesquelles cette théorie a été fondée soient exactes, savoir, que l'oxyde réduit un grand nombre de métaux à une température élevée, elles ne prouvent pas ce qu'elles étaient destinées à démontrer, car plusieurs oxydes métalliques faciles à réduire, que l'on mélange avec du charbon très divisé, se réduisent à une température à laquelle le charbon ne se convertit pas encore en oxyde carbonique aux dépens de l'air ; et l'oxyde argentique entre autres se réduit instantanément avec une espèce d'explosion. En outre, certains métaux sont réduits par le charbon, et ne peuvent pas l'être par l'oxyde carbonique. Quant à la cémentation qu'ils prétendent impossible, ainsi que cela a lieu à la formation de l'acier et de la fonte, M. *Gay-Lussac* a cité à peu près la même preuve que celle que j'ai exposée dans le Rapport 1838. C'est réellement consolant d'entendre au moins de temps en temps une voix de l'ancienne et solide école de chimie française s'élever contre la légèreté avec laquelle la nouvelle école bâtit ses théories.

MÉTAUX AVEC LE CYANURE POTASSIQUE. — L'on sait que plusieurs métaux, à l'état métallique, se dissolvent par voie humide dans le cyanure potassique, et qu'après l'opération la dissolution est plus alcaline qu'auparavant. Pour se rendre compte de cette réaction, M. *Elsner* (2) a dissous plusieurs métaux dans une dissolution de cyanure potassique privée d'air. Il a trouvé de cette manière que le platine, le mercure et l'étain ne s'y dissolvent pas du tout, que la dissolution soit en contact ou non avec l'air. L'or, l'argent et le cadmium ne se dissolvent pas non plus dans un flacon rempli et fermé hermétiquement ; mais si la dissolution est en contact avec l'air, elle absorbe de l'oxygène, il se forme de la potasse, et le potassium est remplacé par le métal qui s'y trouve et qui se dissout dans la même proportion. Le fer, le nickel, le zinc et le cuivre s'y dissolvent à l'abri de l'air avec dégagement d'hydrogène ; dans ce cas, la potasse s'oxyde aux dépens de l'eau. Il paraîtrait que la tendance à former un sel double avec ces métaux est si grande, qu'une partie du potassium peut être chassée dans certaines circonstances favorables à l'oxydation.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 221.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVII, 441.

MÉTAUX ALCALINS ET TERREUX. RÉACTION DES ALCALIS SUR LE SOUFRE. — MM. *Fordos* et *Gélis* (1) ont fait un travail fort intéressant sur la réaction des alcalis sur le soufre, soit par voie humide, soit par voie sèche, et ont rectifié plusieurs anciennes données qui étaient erronées.

Ils ont montré que le carbonate potassique bien séché et mélangé avec du soufre, en quantité convenable pour former le quintisulfure, commence à dégager de l'acide carbonique lorsqu'on chauffe le mélange, dans un matras rempli jusqu'en haut et muni d'un tube de dégagement pour conduire les gaz sur le mercure. Le dégagement de gaz commence à 108° qui est le point de fusion du soufre, et il continue, à mesure que la température du bain d'huile s'élève graduellement, jusqu'à 180°, température à laquelle il s'arrête et où il ne reste plus de carbonate potassique. Le produit, qui est soluble dans l'eau, est formé de 1 at. de dithyonite potassique neutre et de 2 at. de quintisulfure potassique, $\dot{K}\ddot{\bar{S}} + 2\overset{'''''}{K}$. Il ne s'y trouve pas trace de sulfate potassique. Ils en ont fait l'analyse d'une manière aussi simple qu'exacte au moyen d'une dissolution titrée de sulfate zincique et d'une dissolution alcoolique d'iode récemment préparée et également titrée. A l'aide de la première, ils précipitaient la dissolution en observant les précautions ordinaires, jusqu'à ce que cette dernière devînt incolore, et, d'après le volume employé, ils pouvaient facilement calculer la quantité de quintisulfure potassique qui avait été décomposée. Après avoir ajouté ensuite un léger excès de la dissolution zincique, pour la débarrasser d'une trace possible de carbonate potassique, ils séparaient le sulfure zincique par le filtre, et mélangeaient la liqueur claire avec la teinture d'iode jusqu'à ce qu'une goutte produisit une trace de coloration (Rapport 1844, p. 136). Les quantités employées de ces réactifs correspondaient exactement à la composition qui a été indiquée plus haut.

Avec le carbonate sodique, le dégagement d'acide carbonique ne commence qu'à une température beaucoup plus élevée, et ne s'arrête qu'à + 275°. La masse soluble dans l'eau renferme dans ce cas, outre le dithyonite sodique, une quantité assez notable de sulfate.

Les anciennes expériences, dans lesquelles on finissait toujours par porter la masse au rouge, conduisaient à un produit formé de $\dot{K}\dddot{S} +$ $3\overset{'''''}{K}$, ce qui est effectivement le cas; mais MM. *Fordos* et *Gélis* ont montré que la séparation se fait déjà à une température peu élevée, où les 2/3 de la potasse seulement forment du sulfure potassique. Le dithyonite potassique engendré se décompose à la chaleur rouge, même lorsqu'il y est exposé à l'état isolé ; 4 at. de ce sel donnent naissance à 3 at. $\dot{K}\dddot{S}$ et

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 86.

1 at. $\overset{\prime\prime}{\overset{\prime\prime\prime}{K}}$, de sorte que 4 $(\dot{K}\ddot{S} + 2\overset{\prime\prime}{\overset{\prime\prime\prime}{K}})$ se convertissent en 3 $(\dot{K}\dddot{S} + 3\overset{\prime\prime}{\overset{\prime\prime\prime}{K}})$.

Les alcalis hydratés, en se combinant avec le soufre par la voie humide, se partagent exactement de la même manière, d'après leurs expériences; et si l'on mélange la dissolution avec de l'alcool anhydre, ce dernier dissout le quintisulfure et précipite le dithyonite potassique neutre.

Pour expliquer cette réaction, ils ont recours à l'opinion de M. *H. Rose* sur la dissolution du sulfure barytique et du sulfure calcique dans l'eau (Rapport 1842, p. 58; 1843, p. 61). Mais avec tout cela la cause de cette réaction n'est pas bien claire.

Par mes expériences sur la sulfuration des alcalis par voie humide, j'avais été conduit à $\dot{K}\ddot{S}^3 + 3\overset{\prime\prime}{\overset{\prime\prime\prime}{K}}$. Ils ont fait observer à cet égard que, par cette réaction, il devait se trouver plus de soufre dans la dissolution que j'ai examinée et que la méthode que j'ai suivie, et qui consistait à précipiter le soufre du sulfure au moyen d'oxyde cuivrique, devait non seulement produire du sulfure cuivrique, mais aussi de l'acide dithyoneux aux dépens de l'oxyde cuivrique.

Il n'y a aucun doute que le résultat de MM. *Fordos* et *Gélis* ne soit parfaitement exact. Mais l'oxyde cuivrique n'a point été employé dans mes expériences pour l'analyse, mais seulement comme réactif qualitatif. La dissolution saturée obtenue en faisant bouillir avec du soufre a été oxydée au moyen d'eau régale pour convertir le soufre en acide sulfurique, qui a été précipité par du chlorure barytique ; et c'est en calculant la composition d'après ce précipité que je suis arrivé à 4 at. de potasse et 21 at. de soufre au lieu de 16 qu'ont obtenus MM. *Fordos* et *Gélis*. Cet excès d'un peu plus d'un atome de soufre pour chaque atome de potassium pourrait s'expliquer par la réaction qui a eu lieu pendant l'ébullition.

SOLUBILITÉ D'OXYDES MÉTALLIQUES DANS UNE DISSOLUTION DE POTASSE. — M. *Vœlcker* (1) a montré que l'hydrate ferrique, l'oxyde cobaltique et l'oxyde cuivrique se dissolvent en quantité appréciable dans une dissolution concentrée d'hydrate potassique. L'oxyde ferrique communique une couleur jaune à la dissolution. Il fait observer, à cette occasion, que lorsqu'on veut séparer l'alumine d'avec l'oxyde ferrique, il ne faut pas employer une lessive trop concentrée, mais traiter plutôt le précipité à 2 ou 3 reprises par une lessive faible. L'oxyde cobaltique et l'oxyde cuivrique s'y dissolvent en plus grande proportion ; la dissolution de ce dernier n'est pas précipitée quand on l'étend avec de l'eau. Si, après l'avoir évaporée à siccité, on fond le résidu à une douce chaleur, la masse devient bleue,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 34.

mais la dissolution dans l'eau est verte. En saturant la dissolution par du chlore, l'oxyde cuivrique se précipite en produisant un dégagement de gaz.

CONVERSION DE L'AMMONIAQUE EN ACIDE NITRIQUE. — M. *Dumas* (1) a remarqué que lorsqu'on fait passer un mélange d'air atmosphérique humide et d'ammoniaque sur du carbonate calcique humecté avec de la potasse et maintenu à 100°, on obtient, au bout de quelques jours, une quantité assez notable de nitrate potassique.

AMMONIAQUE DANS LA GLACE DES GLACIERS.—M. *Horsford* (2) a trouvé que la glace du glacier des Bossons à Chamouny renferme du carbonate ammonique, dont l'ammoniaque qui y est contenue s'élève à un millionième du poids de la glace. La glace a été fondue et saturée à Genève, par un peu d'acide sulfurique, puis évaporée à un moindre volume, et la détermination de l'ammoniaque a eu lieu dans le laboratoire de Giessen, sous la direction de M. *Liebig*.

SULFURE AMMONIQUE DANS LA GRÊLE.—M. *Peltier* (3) a rendu compte d'un orage des plus violents, accompagné de grêle, qui a eu lieu à Doué-la-Fontaine (Maine-et-Loire) à une heure de la nuit, le 27 janvier 1846. La grêle couvrait la terre à une hauteur de 0m,15, et répandait dans des cours fermées une odeur hépatique faible. Après la fusion de la grêle, l'eau dégageait de l'hydrogène sulfuré quand on ajoutait un acide. Mélangée avec de l'hydrate calcique, elle développait une odeur appréciable d'ammoniaque, qui faisait repasser au bleu du papier de tournesol rougi. Une dissolution d'acétate plombique y produisait un précipité faible, mais appréciable, de sulfure plombique.

SOLUBILITÉ DE L'ALUMINE DANS L'AMMONIAQUE CAUSTIQUE.—MM. *Malagutti* et *Durocher* (4) ont attiré l'attention sur la solubilité de l'alumine dans l'ammoniaque caustique. Cette propriété, qui était connue auparavant, se faisait remarquer surtout dans les analyses minérales où, par économie, on précipitait l'alumine de la dissolution potassique, au moyen de sel ammoniac; l'on ne pouvait obtenir la quantité totale de l'alumine qu'après avoir préalablement évaporé le mélange à siccité. Pour ceux qui ont l'habitude des analyses minérales, et qui réfléchissent sur ce qu'ils font, cette solubilité dans l'ammoniaque caustique n'a pas grand inconvénient, car on n'ajoute pas plus d'ammoniaque caustique qu'il n'est nécessaire pour la précipitation, ou seulement un très faible excès. Leur travail toutefois est loin d'être sans mérite, et montre quelles erreurs on

(1) Chemical Gazette, n° 102, p. 31.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 113.
(3) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 267.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 421.

peut commettre lorsqu'on l'emploie en trop grand excès. Ils ont fait observer ensuite que le sulfure ammonique précipite l'alumine complétement, sans en dissoudre trace. C'est grand dommage que ce réactif ne puisse être employé que dans certains cas, parce qu'il précipite en même temps que l'alumine d'autres corps que l'ammoniaque ne précipite pas, et souvent sous une forme qui complique beaucoup la séparation de l'alumine ; de sorte que son emploi se borne principalement à précipiter l'alumine lorsqu'elle se trouve seule dans la dissolution.

HYDRATE BARYTIQUE. — Pour préparer l'hydrate barytique cristallisé, M. *Riegel* (1) fait bouillir une dissolution de sulfure barytique, obtenu par la voie sèche de la manière ordinaire, en y ajoutant de l'hyperoxyde manganique réduit en poudre fine. Quand la dissolution n'offre plus aucune réaction de soufre, il la filtre bouillante, et obtient pendant le refroidissement des prismes quadrangulaires aplatis, terminés par quatre faces, qui sont de l'hydrate barytique pur. L'eau-mère est de l'eau de baryte, et ne contient pas trace de dithyonite barytique.

HYDRATE MAGNÉSIQUE ; SON EMPLOI COMME CONTREPOISON. — M. *Bussy* (2) a attiré l'attention sur l'emploi qu'on peut faire de l'hydrate magnésique comme contrepoison contre l'arsenic, en raison de la propriété de l'arsénite magnésique d'être tout aussi insoluble que l'arsénite ferrique, et par conséquent également peu vénéneux. Dans ce but, l'hydrate magnésique doit être employé à l'état gélatineux et différent de celui que nous connaissons généralement. La magnésie, en effet, jouit de la propriété de présenter deux modifications différentes, ainsi que plusieurs autres corps. Celle qui a été fortement calcinée se trouve dans un état indifférent, et ne se combine pas avec l'eau. Lorsqu'elle a été calcinée moins fortement, elle se combine lentement avec l'eau, et se convertit peu à peu en hydrate, tout en conservant la forme terreuse. Ce n'est cependant pas à cet état qu'elle doit être employée. M. *Bussy* recommande de la préparer de la manière suivante :

On introduit du carbonate magnésique léger (magnesia alba), il faut éviter celui qui est grenu, dans un creuset de Hesse, qu'on place dans un feu de charbon, en chauffant avec précaution et remuant continuellement avec un tuyau de pipe de terre ou une spatule de fer. Il faut avoir soin de pousser le feu de manière que le fond du creuset devienne tout au plus rouge obscur. L'eau et l'acide carbonique s'échappent ainsi à la température la plus basse possible. Lorsqu'une petite portion prise pour essai ne produit plus d'effervescence dans l'acide chlorhydrique, l'opération est terminée. Pour s'assurer que l'opération a réussi, on mélange la

(1) Jahrb. fur Pharm., XII, 105.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., X, 81.

magnésie avec 25 fois son poids d'eau, avec laquelle elle doit former une gelée d'hydrate magnésique ; si cela n'a pas lieu, c'est une preuve que la chaleur a été trop forte.

On peut aussi le préparer par voie humide ; dans ce but, on dissout du sulfate magnésique dans 25 fois son poids d'eau ; on ajoute ensuite un peu moins du poids équivalent d'hydrate potassique exempt d'acide carbonique ; on recueille le précipité sur un filtre, on le lave une couple de fois, puis on l'exprime. Il est absolument indispensable qu'il ne contienne point de potasse, car il se formerait de préférence de l'arsénite potassique, qui est vénéneux.

On emploie cette magnésie à la dose de 3 à 4 drachmes par heure, pendant 10 à 12 heures. Après des essais préliminaires sur des chiens, on l'a employée sur une personne qui avait pris 15 gr. d'acide arsénieux; 100 gr. de magnésie, c'est-à-dire 10 gr. par heure pendant 10 heures, ont suffi pour faire disparaître toutes les douleurs, et la mettre hors de danger.

Il est probable que l'hydrate magnésique peut aussi servir de contre-poison contre les sels des bases végétales vénéneuses, qu'il sépare à l'état insoluble, ainsi que contre le sublimé corrosif et autres sels métalliques.

MÉTAUX ÉLECTRO-NÉGATIFS. SÉLÉNIUM.—M. *Fischer* (1) a observé que, lorsque l'on traite du sélénium dans une cornue par de l'acide nitrique fort, de 1,5 D, jusqu'à ce qu'il se forme un sublimé d'acide sélénieux dans la partie supérieure de la cornue, on obtient des cristaux qui sont secs lorsqu'on les en retire, mais qui ne tardent pas à tomber en déliquescence à l'air, et qui renferment un peu d'acide sélénique. Quand le sélénium renferme du soufre, on obtient les mêmes cristaux, mais l'acide qui se forme est de l'acide sulfurique. La nature de cette combinaison n'a pas été déterminée.

ACIDE ARSÉNIEUX PRÉCIPITÉ PAR LE CHARBON.— M. *Gorrod* (2) a fait la remarque que le charbon précipite l'acide arsénieux dissous dans l'eau, et a été conduit à recommander le charbon comme antidote contre l'arsenic; il le considère tout aussi sûr que l'oxyde ferrique. Cependant il est probable que son effet se borne à la portion d'acide arsénieux qui est dissoute.

CHROMATE CHROMIQUE. — M. *Rammelsberg* (3) a examiné le précipité que produit le chromate potassique neutre dans une dissolution d'alun de chrome. Au premier moment, le précipité est brun rouge, puis brun vif; et quand la précipitation est achevée, la liqueur est jaune foncé. Le pré-

(1) Pogg. Ann. LXVII, 412.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 338.
(3) Pogg. Ann., LXVIII, 271.

cipité peut être lavé avec de l'eau froide, et l'eau de lavage est incolore. Quand il est sec, il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et donne une dissolution vert jaunâtre, dans laquelle un excès d'ammoniaque précipite de l'oxyde chromique et retient de l'acide chromique. Les dissolutions dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique sont brunes. L'hydrate potassique le partage en oxyde chromique qui reste sans se dissoudre, et en acide chromique qui se dissout. L'ammoniaque est sans action sur lui. Il perd peu de son poids par la dessiccation à l'air. D'après les analyses de M. *Rammelsberg*, il paraît qu'il perd ensuite, par la dessiccation dans une cornue jusqu'à la chaleur rouge, 20,50 p. 100 qui ne sont que de l'eau; mais quand on le chauffe plus fortement dans un creuset de platine, il perd en outre 5,43 p. 100 d'oxygène, et laisse un résidu de 74,07 p. 100 d'oxyde vert, dans lequel il paraît qu'on n'a pas cherché à découvrir la présence de la potasse. D'après ses expériences, le précipité est composé de $\dddot{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{r}}^{3}\ddot{\mathrm{C}\mathrm{r}}^{2} + 9\dot{\mathrm{H}}$; ce qui correspond à 19,70 p. 100 d'eau, 74,46 p. 100 d'oxyde chromique et 5,84 p. 100 d'oxygène. Pour être $\ddot{\mathrm{C}\mathrm{r}} + \dot{\mathrm{H}}$, il devrait contenir: 17,55 d'eau, 74,65 d'oxyde chromique et 7,80 p. 100 d'oxygène. Il serait probablement assez difficile de chercher à décider s'il est l'oxyde $\ddot{\mathrm{C}\mathrm{r}}$ lui-même, ou bien s'il en contient.

M. *Barreswil* (1) a trouvé, il y a quelques années, que lorsqu'on mélange une dissolution diluée d'acide chromique avec une dissolution diluée d'hyperoxyde hydrique, il se forme de l'acide hyperchromique bleu (quand on mélange des dissolutions concentrées, il se dégage de l'oxygène) que l'on peut extraire de la dissolution en agitant cette dernière avec de l'éther; l'éther devient bleu, mais l'acide ne tarde pas à se convertir en acide chromique. D'après la quantité d'hyperoxyde hydrique employé, il estime que l'acide doit être composé de 2Cr + 7O. Cet acide n'a pas pu se combiner avec d'autres bases qu'avec la quinine et la strychnine, qui produisaient dans l'éther des précipités violet sale qui pouvaient être desséchés, et qui, même après la dessiccation, reproduisaient l'acide bleu quand on les mélangeait avec des acides.

La meilleure manière de préparer cet acide bleu, d'après ses nouvelles recherches, est de verser goutte à goutte une dissolution étendue, mais très acide, d'hyperoxyde barytique dans l'acide chlorhydrique, dans une dissolution saturée de bichromate potassique, jusqu'à ce que cette dernière devienne bleue, de ne pas agiter trop fortement, et de l'extraire immédiatement au moyen de l'éther.

ACIDE HYPERVANADIQUE. — Il a fait la même expérience avec le bivanadate ammonique, et a obtenu une liqueur rouge de sang, dans laquelle

(1) L'Institut, n° 664, p. 320.

le nouvel acide se conserve mieux. Il n'a pas indiqué si l'on peut l'extraire avec de l'éther ni s'il se combine avec des bases.

POIDS ATOMIQUE DE L'URANE. — M. *Péligot* (1) a fait de nouvelles recherches sur le poids atomique de l'urane, et a obtenu des résultats qui présentent malheureusement des variations tout aussi grandes que ses précédentes expériences. Il a analysé l'oxalate et l'acétate uranique, en vue de calculer le poids atomique de l'urane au moyen du carbone que ces sels contiennent. Les expériences avec l'oxalate uranique, exempt de toute base étrangère, ont donné, pour le poids atomique de l'urane, 715 après la première cristallisation, 734 après une seconde, 745 après une troisième, 752 après une couple d'autres, et dans d'autres analyses des nombres compris entre 749 et 751. La confiance entière qu'il professe pour les multiples entiers des atomes à l'égard de celui de l'hydrogène, lui a fait admettre le nombre 750 pour le poids atomique de l'urane, conformément à ses expériences antérieures.

Dans l'analyse de l'acétate uranique, il a déterminé avec un soin tout particulier le poids de l'oxyde vert qui forme le résidu ; ensuite, au moyen de ce nombre, il a calculé, d'après le poids atomique trouvé, la quantité d'oxyde jaune, $\dddot{\overline{U}}$, correspondante et celle de carbone et d'eau qu'il aurait dû obtenir, et est arrivé à 11,26 p. 100 de carbone et 21,09 p. 100 d'eau, dans la supposition que le sel contient 2 at. d'eau de cristallisation. De là il conclut que le nombre atomique 750 est mis définitivement hors de doute.

Dans une des analyses qui s'approche le plus du résultat du calcul, il a obtenu 11,27 p. 100 de carbone et 21,6 p. 100 d'eau. Si l'on calcule ces résultats en supposant C = 75,0 et $\overline{H}$ = 12,5, qui sont les nombres adoptés par M. *Péligot*, et le sel composé de $\dddot{\overline{U}}C^4H^6O^3 + 2\dot{\overline{H}}$, on trouve que 11,27 p. 100 de carbone correspondent à 23,94875 p. 100 d'acide acétique, et que le sel aurait dû fournir à l'analyse 21,18 p. 100 d'eau ; or, comme il en a donné 21,60, il en résulte qu'il contenait encore 0,46875 p. 100 d'eau hygroscopique. Les 2 atomes d'eau de cristallisation correspondent, d'après le calcul, à 8,4525 p. 100 d'eau ; de sorte que la composition du sel revient à :

Acide acétique.	23,94875
Eau de cristallisation.	8,45250
Eau hygroscopique	0,46875
Oxyde uranique.	67,13000
	100,00000

Or, 23,9487 : 67,1300 : : $C^4H^6O^3$: 1786,96, qui est le poids atomique

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 152.

de 1 at. d'oxyde uranique. Si l'on en retranche 3 at. d'oxygène, il reste, pour 2 at. d'urane, 1486,96, et pour le poids atomique de l'urane, on a 743,48 au lieu de 750, qui était le résultat du calcul de M. *Péligot*.

Dans deux analyses, M. *Péligot* a obtenu 11,30 p. 100 de carbone et 21,16 à 21,10 p. 100 d'eau, qui conduiraient à un poids atomique encore plus bas. Une autre expérience a donné 11,1 p. 100 de carbone et 21,2 p. 100 d'eau; ici il y a eu évidemment une perte de carbone. Le calcul au moyen duquel M. *Péligot* est arrivé à 750 est fondé, ainsi que nous l'avons déjà dit, sur le poids du résidu d'oxyde uranico-uraneux vert, qui, d'après toutes les expériences antérieures, ne peut pas être obtenu à un degré d'oxygénation constant, et c'est au moyen du poids de ce résidu qu'il obtient par le calcul $\dddot{U} = 87,65$ p. 100, en prenant la moyenne de sept expériences, nombre qui suppose une augmentation de poids de 0,4712 pour 100. Tout ce que nous venons de dire prouve suffisamment que ces expériences n'ont nullement contribué à donner une plus grande certitude à la détermination du poids atomique de l'urane, bien que les résultats variables auxquels elles ont conduit puissent offrir un accord suffisant, pour celui qui s'est accoutumé à traiter en gros avec les multiples du poids équivalent de l'hydrogène.

Il est probable que le sel double de chlorure potassique et d'acichloride uranique, qui peut être obtenu bien cristallisé et anhydre, pourra finalement décider quel est le véritable poids atomique de l'urane, par la précipitation avec une dissolution titrée de nitrate argentique.

CHLORURES ET OXYDES TITANIQUES. — M. *Ebelmen* (1) a fait la découverte intéressante que lorsqu'on fait passer un courant de gaz hydrogène sec, saturé avec des vapeurs de chloride titanique, à travers un tube de verre chauffé à l'incandescence, il se produit de l'acide chlorhydrique et du sesquichlorure titaneux, qui se condense dans les parties plus froides du tube, en paillettes cristallines violet foncé. Ce corps, $TiCl^3$, est volatil, déliquescent, et se dissout dans l'eau avec production de chaleur; la dissolution est d'un rouge violet. Elle précipite l'or, l'argent et le mercure à l'état métallique, réduit les sels ferriques et cuivriques à l'état de sels ferreux et cuivreux, et sépare le soufre de l'acide sulfureux liquide. Elle dissout rapidement le chlorure chromique, $CrCl^3$, et produit une liqueur qui renferme un peu de sesquichlorure titaneux en dissolution.

La potasse précipite le sesqui-oxyde sous la forme d'une masse brune gélatineuse, qui devient noire par la dessiccation dans le vide, après avoir été lavée avec de l'eau privée d'air et exprimée. A l'air, elle devient d'abord bleue, puis blanche; mais pendant cette transformation, elle décompose l'humidité de l'air en dégageant de l'hydrogène, qui a été re-

(1) L'Institut, n° 652, p. 225.

cueilli, et dont la quantité correspond à l'oxygène nécessaire pour convertir $\dddot{\overline{Ti}}$ en $2\ddot{Ti}$; de sorte que l'on peut dire qu'elle s'oxyde aux dépens de l'eau et non aux dépens de l'air.

Les sulfures alcalins précipitent aussi dans la dissolution du sesquichlorure un corps brun, qui devient blanc à l'air ; mais il se dégage alors de l'hydrogène sulfuré.

Quand on mélange le sesquichlorure avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient du sulfate titanico-titaneux qui ne cristallise que très difficilement.

Lorsqu'on expose l'acide titanique à l'action combinée d'une température très élevée et d'un courant d'hydrogène sec, l'acide noircit et produit de l'eau dont la quantité correspond assez exactement à la formation de $\dddot{\overline{Ti}}$. Dans cet état, il ne devient que très difficilement blanc par la calcination, et n'est attaqué que par l'acide sulfurique concentré.

Dans la préparation du sesquichlorure titaneux, par la méthode indiquée, les parois intérieures du tube se recouvrent d'une pellicule très mince de titane métallique, qui est bleue par réfraction, et jaune laiton par réflexion.

M. *Ebelmen* a préparé le sulfure titanique en faisant passer à travers un tube, chauffé au rouge, de l'hydrogène sulfuré, saturé préalablement par des vapeurs de chloride titanique. Le tube est tapissé intérieurement d'une couche épaisse de paillettes jaune laiton de sulfure titanique, qui ressemblent parfaitement à l'or mussif. Cette combinaison a un éclat métallique complet ; mais à l'air, cet éclat disparaît en même temps qu'il se produit une odeur d'hydrogène sulfuré.

PÉLOPIUM. — M. *H. Rose* (1), dans ses recherches sur les tantalites de Bavière, qui l'ont conduit à la découverte du niobium, a remarqué que lorsque l'acide niobique, mélangé avec de la poussière de charbon, était exposé à la fois à la chaleur rouge et à l'action du chlore gazeux, il produisait un chloride jaune et un chloride blanc, dont il attribuait le premier à la présence du tantale, qui donne aussi un chloride jaune. Il a donc essayé de séparer autant que possible la combinaison blanche de la jaune. Le radical combiné au chlore dans la combinaison blanche purifiée, était le nouveau métal électro-négatif qu'il a appelé niobium.

Déjà alors il avait observé certaines différences entre le chloride jaune extrait des tantalites de Bavière et celui du tantale ; mais ces différences n'étaient pas assez tranchées pour pouvoir admettre avec sûreté que le chloride jaune était du chloride tantalique souillé de chloride niobique. A force de persévérance, il a fini par trouver que ce chloride jaune n'est pas

(1) Pogg. Ann., LXIX, 122.

le chloride tantalique, mais qu'il contient un nouveau métal électro-négatif, qu'il a appelé *pélopium*, de Pélops, frère de Niobé.

La plus grande volatilité du chloride pélopique jaune peut être utilisée pour le séparer du chlorure niobique blanc; cependant la séparation complète présente des difficultés, parce que le pélopium a une grande tendance à former un acichloride, et que l'acide blanc qui en résulte se mélange ensuite avec le chloride niobique. On peut prévenir cet inconvénient, dans la préparation des chlorides, en laissant un assez grand espace du tube garni seulement de charbon, et que l'on chauffe au rouge vif avant de commencer l'opération; lorsque ensuite l'acichloride, nouvellement formé et accompagné d'un excès de chlore, vient passer sur cette couche de charbon en incandescence, l'acichloride se décompose, et l'on obtient le chloride. Lorsqu'on soumet plus tard le chloride jaune à la sublimation, il ne reste que peu ou point de résidu blanc. La différence de volatilité de ces deux chlorides est assez grande pour qu'on obtienne le chloride pélopique, qui est plus volatil, entièrement exempt de chloride niobique; mais il est plus difficile de chasser du chloride niobique les dernières traces de chloride pélopique.

Le chloride pélopique absorbe le gaz ammoniac sec, et si après la saturation on le chauffe dans un courant de gaz ammoniac sec, il dégage de l'acide chlorhydrique, et se convertit en pélopium, qui forme une croûte noire; tout à fait semblable au tantale réduit de la même manière.

Pour faire ressortir les analogies et les différences que présentent ces trois métaux, pour ainsi dire jumeaux, M. *Rose* a passé en revue leurs réactions avec la plupart des réactifs ordinaires, et en a fait une exposition aussi instructive que détaillée. Il serait trop long de le suivre ici dans tous les détails qu'il donne; de sorte que je me bornerai à citer quelques unes des différences caractéristiques.

L'acide tantalique qu'on expose à la fois à une très forte chaleur rouge et à un courant d'hydrogène sec ne produit pas trace de réduction ou d'eau.

L'acide pélopique, au contraire, devient noir et produit de l'eau.

L'acide niobique noircit davantage et produit une plus grande proportion d'eau.

Le chloride tantalique et le chloride niobique ne s'altèrent pas à la température ordinaire dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré; mais, sous l'influence de la chaleur, ils dégagent de l'acide chlorhydrique, et se convertissent en sulfures.

L'hydrogène sulfuré noircit le chloride pélopique à la température ordinaire, et le convertit peu à peu en sulfure pélopique, en développant de l'acide chlorhydrique.

Le sulfure tantalique et le sulfure niobique exposés dans une atmosphère

de chlore en sont fortement attaqués, et produisent les chlorides même à la température ordinaire. Le sulfure pélopique n'est attaqué par le chlore qu'avec le concours d'une température élevée.

Les acides de ces trois métaux possèdent la propriété commune, lorsqu'on les précipite de leurs dissolutions dans des liqueurs qui ne renferment pas d'acide sulfurique, et qu'on les expose ensuite à une certaine température élevée, de passer à l'état d'une modification indifférente en donnant lieu à un phénomène de lumière très vif. Si, au contraire, ils ont été séparés d'une dissolution contenant de l'acide sulfurique, aucun des trois ne produit ce phénomène.

L'acide niobique est le plus fort des trois, et produit avec la soude un sel qu'on peut obtenir en grands cristaux. Les deux autres ne produisent pas si facilement des combinaisons déterminées.

Lorsqu'on traite les sels sodiques de ces acides à une température élevée par de l'hydrogène sulfuré, le niobium et le pélopium donnent naissance à du sulfure sodique et à du sulfure niobique et pélopique; mais le tantalate ne produit que du sulfure alcalin; l'acide tantalique ne se modifie pas. Quant aux autres détails, je renvoie au mémoire original; ce que j'en ai cité suffit pour prouver que le pélopium n'est ni du tantale, ni du niobium.

ILMÉNIUM. — M. *Hermann* (1) a fait savoir qu'il a aussi trouvé un nouveau métal dans un nouveau minéral qu'il a appelé *yttro-ilménite*, et qui provient des montagnes qui entourent le lac Ilmen, contrée si intéressante pour la minéralogie. Avant d'aborder sa découverte, il a exposé les monographies du titane, du tantale et du niobium, en grande partie d'après ses propres recherches. Entre autres échantillons de la manière dont M. *Hermann* examine ce qu'il décrit, on y lit : « Qu'on obtient du niobate barytique cristallisé en versant une dissolution de chlorure barytique dans une dissolution chaude d'acide niobique hydraté dans l'acide chlorhydrique très concentré; le niobate barytique cristallise, par le refroidissement, en lames groupées en étoiles. » Si M. *Hermann* s'était douté de l'invraisemblance qu'il y a de supposer qu'un acide aussi faible que l'acide niobique pût oxyder le barium aux dépens de l'eau, pour produire une nouvelle portion d'acide chlorhydrique dans une liqueur qui en était surchargée, il aurait peut-être essayé de mélanger une dissolution de chlorure barytique avec de l'acide chlorhydrique bouillant, et aurait examiné ce qui se dépose pendant le refroidissement.

Le minéral que M. *Hermann* appelle yttro-ilménite possède, selon lui, une grande analogie avec l'uranotantalite de M. *G. Rose*; cette analogie est si grande que les minéralogistes de Berlin ne peuvent pas les distin-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 91.

guer l'un de l'autre. Ils renferment également tous deux de l'urane et l'un des acides tantaliques. C'est cet acide que M. *Hermann* appelle *acide ilménique*, et qu'il suppose mélangé avec de l'acide titanique dans le minéral. D'un autre côté, M. *H. Rose* a trouvé dans l'uranotantalite de l'acide niobique souillé par de l'acide tungstique, qui est très difficile à séparer complétement. Quand on passe en revue les données peu nombreuses de M. *Hermann* sur son nouveau métal, l'on trouve qu'elles s'accordent tellement avec ce que nous connaissons des trois métaux de la famille du tantale, que nous avons appris à distinguer, qu'on ne conçoit pas comment il n'a pas cru plutôt avoir affaire à un mélange de tous les trois qu'à un métal nouveau, qui n'est ni l'un ni l'autre de ceux que nous connaissons. Jusqu'à nouvel ordre, nous abandonnerons donc ce nouveau venu à son sort, et n'entrerons pas ici dans plus de détails.

MÉTAUX ÉLECTRO-POSITIFS. — CAUSE DE LA COULEUR ROSE DES SELS MANGANEUX. — L'on sait que les sels manganeux ont souvent une couleur rose qu'on attribuait ordinairement à une modification particulière de l'oxyde manganeux, parce que le même sel s'obtient souvent à l'état incolore. M. *Vœlcker* (1) croit avoir trouvé que la cause de cette coloration réside dans de petites quantités de cobalt que contiennent plusieurs espèces de manganèses, et que c'est le sel cobaltique qui se trouve mélangé avec le sel manganeux qui lui communique cette couleur rose. Tous les sels manganeux roses qu'il a examinés produisaient, au premier moment, un précipité noir de sulfure cobaltique, lorsque, en dissolution dans l'eau, on les mélangeait goutte à goutte avec du sulfure ammonique ; quand on continuait à ajouter du sulfure ammonique, le précipité pâlissait, et prenait finalement la couleur du sulfure manganeux. Si après cela on filtrait la liqueur et qu'on l'évaporât à siccité, on obtenait un sel manganeux incolore. Lorsqu'un sel manganeux est coloré en rose par la présence du sel manganique, on peut facilement s'en convaincre en le mélangeant avec quelques gouttes d'acide sulfureux liquide ; la couleur disparaît immédiatement, tandis que lorsqu'elle est due à du cobalt elle persiste.

M. *Vœlcker* a fait observer, en passant, qu'à une température très élevée le chlorure manganeux se laisse sublimer en lames légères, brillantes et incolores.

SULFURE MANGANEUX. — M. *Vœlcker* (2) a aussi communiqué quelques données sur le sulfure manganeux. Lorsqu'on chauffe de l'hydrate manganique cristallisé dans un courant de vapeurs de sulfide carbonique, il conserve sa forme et se convertit en sulfure manganeux un peu plus foncé que les cristaux primitifs, et qui a un reflet verdâtre. La poudre en est

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 27.
(2) Ibid., p. 35.

vert foncé. Le sulfure manganeux, préparé par voie sèche ou par la voie humide, a une réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi.

Il a trouvé que le sulfure manganeux rose, obtenu en précipitant l'acétate manganeux par l'hydrogène sulfuré, dans lequel on supposait de l'eau de combinaison, et qui ne supporte pas la dessiccation à une température élevée, contient 2,08 à 2,44 p. 100 d'eau. Dans ce but, il a chauffé le sulfure manganeux après l'avoir mélangé avec du carbonate plombique, et a recueilli l'eau dans du chlorure calcique. Cette faible proportion d'eau peut difficilement être envisagée comme autre chose que comme de l'eau hygroscopique, et la différence de couleur que présente le sulfure manganeux, selon qu'il a été préparé par voie sèche ou par voie humide, n'est qu'une conséquence de l'état d'agrégation différent, d'autant plus que le vert est le complément du rouge.

SULFURE MANGANOSO-POTASSIQUE.—Lorsqu'on expose un mélange composé de 1 p. de noir de fumée, 5 p. de sulfate manganeux pur et 15 p. de carbonate potassique à une douce chaleur pour commencer, et qu'ensuite on pousse le feu jusqu'à ce que fusion complète s'ensuive, il se forme une combinaison de sulfure manganeux et de sulfure potassique qui cristallise en grandes lames pendant le refroidissement, et qui ne se dissout pas quand on reprend la masse par de l'eau privée d'air. Pour séparer ces cristaux, on enlève d'abord le sulfure potassique au moyen d'alcool, puis on extrait le sulfate et le carbonate potassique avec de l'eau privée d'air, on lave ensuite le résidu avec de l'alcool, et après avec de l'éther; enfin on fait sécher les lames dans le vide. Ces lames ressemblent à des lames de mica, et se laissent partager en feuillets plus minces, qui deviennent transparents et rosés. Les lames entières sont d'un brun rouge et rouges par réfraction. Elles sont très peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se conservent dans l'air sec, mais s'oxydent facilement et deviennent noires dans l'air humide. Les acides les dissolvent avec dégagement d'hydrogène sulfuré. D'après l'analyse de M. *Vœlcker*, elles sont composées de $\acute{K} + 3\,\acute{Mn}$.

SULFURE MANGANOSO-SODIQUE. — La combinaison sodique correspondante s'obtient exactement par le même procédé et se dépose en petits cristaux aciculaires roses. Les propriétés et la composition de cette combinaison sont identiques avec celles de la précédente, avec la seule différence que si on la sèche après qu'elle a commencé à se décomposer pendant le lavage, elle prend feu à un certain degré de siccité, et brûle comme un pyrophore.

PASSIVITÉ DU FER.— M. *Beetz* (1) a recueilli et examiné toutes les don-

(1) Pogg. Ann., LXVII, 186, 365.

nées sur la passivité du fer, et a été conduit par là à ce résultat général, que l'état passif du fer est dû à une couche mince d'oxyde, qu'il dure tant que cette couche subsiste, et qu'il disparaît dès qu'on enlève cette dernière par des moyens mécaniques, par la réduction ou par la dissolution. L'acide nitrique concentré, exempt d'acide nitreux, rend le fer passif; l'acide nitreux ne prend aucune part à cette modification, et même, dans quelques cas, il peut détruire la passivité en dissolvant la couche d'oxyde. L'acide sulfurique mélangé avec de petites quantités de chlorate, de bromate ou d'iodate potassique, rend le fer passif; il le devient également lorsqu'on le chauffe au rouge à l'air, et lorsqu'il sert d'électrode négatif dans un circuit hydro-électrique. Je renvoie au mémoire intéressant pour les détails.

Fer amalgamé.—M. *Munnich* (1) amalgame le fer de la manière suivante : On fixe une plaque de fer à une table, on la mouille avec un peu d'acide sulfurique, étendu de 7 p. d'eau, et on la frotte avec du grès ou de la ponce. De temps en temps on ajoute une goutte de mercure et un grain de phosphore, qu'on broie avec l'acide. Bientôt le mercure commence à s'attacher à un endroit; c'est le premier point amalgamé qui est le plus difficile à obtenir, car peu d'instants après toute la plaque de fer est miroitante. Le fer ne perd le mercure ni dans l'eau ni dans les acides, mais dans l'air il s'oxyde facilement.

Si l'on emploie un gratte-bois ordinaire pour frotter le fer, la plaque s'amalgame plus vite; mais comme le gratte-bois est fait avec des fils de laiton, la couche de mercure contient du laiton. Une petite addition de zinc facilite aussi l'amalgamation lorsqu'on emploie le grès ou la ponce. M. *Munnich* a trouvé que du fer amalgamé avec du mercure pur, qu'on emploie dans la pile, comme métal positif vis-à-vis du platine, est beaucoup plus faible que le zinc amalgamé; comme élément négatif il est presque aussi puissant que l'argent platiné.

Oxyde ferrico-ferreux. — M. *Rammelsberg* (2) a examiné la masse noire qui constitue le résidu de la distillation sèche de l'oxalate ferreux, $\dot{F}e\dddot{\bar{C}}+2\dot{\bar{H}}$, et qui s'élève à 41,83 p. 100, lorsqu'elle a été poussée jusqu'à la chaleur rouge dans une cornue. Par la combustion dans le gaz oxygène elle a fourni 44,31 d'oxyde ferrique plus une trace d'acide carbonique, correspondant à 8/10 pour 100 de carbone comparée au poids de la masse, et qui n'est due par conséquent qu'à une dernière trace fortuite de charbon. Le résidu renferme, d'après cela, 75,06 pour 100 de fer et 24,94 d'oxygène; ce qui correspond à une combinaison de 4 atomes d'oxyde ferreux avec 1 atome d'oxyde ferrique $= 4\dot{F}e + \dddot{\bar{F}}e$.

(1) Pogg. Ann., LXVII, 361.
(2) Ibid., LXVIII, 276.

HYDRATE FERRIQUE.—M. *Wittstein* (1) a trouvé que l'hydrate ferrique, $2\dot{\ddot{F}}+3\dot{H}$, récemment précipité par l'ammoniaque d'une dissolution d'un sel ferrique, paraît, au microscope, formé de boules amorphes et est très soluble dans les acides, mais que si on le laisse en contact avec l'eau, il passe à l'état du même hydrate que produit le fer qui rouille dans l'eau, $2\dot{\ddot{F}}e+3\dot{H}$, et paraît, au microscope, cristallin dans toute la masse, transparent et jaune foncé. Dans cet état il est beaucoup moins soluble dans les acides.

SULFURE FERREUX COMME CONTRE-POISON. — M. *Mialhe* a proposé le sulfure ferreux préparé par la voie humide comme antidote contre les poisons métalliques. M. *Duflos* (2) a montré que cet antidote est efficace, mais qu'il n'est pas général en ce qu'il ne détruit pas l'effet du cyanure mercurique ni de l'acide prussique. Il recommande l'emploi d'un mélange de ce sulfure avec de l'oxyde ferreux et de la magnésie, qui ramène ces combinaisons de cyanogène en cyanures de fer qui n'offrent pas de danger. Pour le préparer il sature 3 onces d'ammoniaque, de 0,97 D., avec de l'hydrogène sulfuré, mélange la dissolution avec 3 livres d'eau, et, après l'avoir introduite dans un flacon, il ajoute 2 1/2 onces de sulfate ferreux cristallisé et le bouche hermétiquement.

Quand le précipité s'est tassé, il le lave par décantation avec de l'eau bouillie. D'un autre côté, il dissout 2 onces de sulfate ferreux dans 1 once d'eau bouillante, mélange la dissolution avec 1 once de magnésie délayée dans l'eau, agite convenablement et laisse reposer. Après avoir lavé le précipité par décantation, il le mélange intimement avec le précédent, l'introduit dans un vase qui ferme hermétiquement et le conserve ainsi pour l'occasion, sous le nom d'*oxysulfuretum ferri cum magnesia*.

OXYDE STANNIQUE CRISTALLISÉ ARTIFICIEL.—M. *Tœrmer* (3) a trouvé dans le fond d'un fourneau, après la fonte d'une cloche, une masse métallique poreuse, dans les interstices de laquelle se trouvaient de petits cristaux incolores, brillants, qui étaient des prismes carrés, terminés par 4 faces et striés dans la direction de l'axe. Au chalumeau, ils ont donné les réactions de l'oxyde stannique ; quelques uns d'entre eux étaient gris-rougeâtres et contenaient des grains noirâtres visibles au microscope. Ces derniers ont donné au chalumeau les réactions du cuivre.

OXYDE PLOMBIQUE CONTENANT DU NITROGÈNE. — M. *Bley* (4) a trouvé, après la calcination d'une assez grande masse de nitrate plombique dans un creuset de porcelaine, que les parties voisines du creuset étaient jaunes,

(1) Buchner's Rep., 2ᵉ Reihe, XLIII, 366.
(2) Archiv der Pharm., XLV, 176.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 380.
(4) Ibid., XXXIX, 23.

mais qu'à la surface il y avait une tache, et au centre un noyau d'un rouge sale. Ce phénomène ne se présente pas rarement. Si l'on opère dans un creuset de platine sur une lampe à esprit de vin et que l'on continue jusqu'à ce qu'à une température pas trop élevée, il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on obtient toute la masse d'une couleur assez rougeâtre; mais à une température plus élevée elle passe au jaune. M. *Mitscherlich* a montré qu'on peut obtenir l'oxyde plombique dans ces deux modifications, soit par voie sèche, soit par voie humide, sans qu'il présente une différence de composition. Il paraît toutefois qu'il n'en est pas ainsi.

Lorsque M. *Bley* a dissous l'oxyde plombique rouge-grisâtre dans l'acide nitrique étendu, il s'est développé une quantité notable de gaz qu'il a recueilli dans une éprouvette sur de l'acide nitrique étendu. Ce gaz, mélangé avec du gaz oxygène, n'était pas enflammé par l'étincelle électrique, et il éteignait les corps en combustion, d'où M. *Bley* a conclu qu'il était du nitrogène. Après la dissolution de l'oxyde plombique, il restait un résidu d'hyperoxyde plombique qui s'élevait à 1/3 pour 100 de son poids. La dissolution, ayant été neutralisée par l'ammoniaque, a été précipitée par de l'oxalate ammonique et a fourni un précipité qui contenait 93,6 pour 100 d'oxyde plombique. Après avoir déduit le poids de l'hyperoxyde sous la forme de minium, il a été conduit à admettre qu'il avait eu une combinaison de 94,66 pour 100 d'oxyde plombique avec 5,34 pour 100 de nitrogène, qui pourrait être exprimée par $\dot{P}b^2N$. Il est bien évident qu'on ne peut pas admettre l'existence d'une combinaison de ce genre. La proportion du gaz est par trop considérable, pour pouvoir être attribuée à une compression mécanique dans les pores de l'oxyde, de sorte que ce phénomène requiert de nouvelles recherches.

Produits qui accompagnent l'extraction du cuivre.—M. *Genth*(1) a fait des analyses très détaillées et fort exactes des produits qui accompagnent l'extraction du cuivre des minerais dans les fourneaux où l'on travaille les schistes cuivreux Ces recherches paraissent être d'une grande importance, mais les résultats auxquels elles ont conduit sont trop entièrement du ressort de l'exploitation des mines pour qu'un extrait puisse en être donné dans ce Rapport. Je me contenterai par conséquent d'attirer sur ce travail l'intérêt de ceux qui s'occupent de ce genre d'usines, et reproduirai ici le résultat de ses analyses du produit final, le cuivre en rosette, qu'il a étendues, par comparaison, sur quelques cuivres suédois et norvégiens ;

(1) Journ. für pr. Chemie., XXXVII, 193.

ÉLÉMENTS.	Japon.	Avestad (Suède).	Gustafs- et Carlsberg.	Cuivre norvégien	Dillenburg.	Staden Berge.
Cuivre.	98,73	99,17	99,55	99,61	99,944	99,886
Argent	0,06	0,23	—	trace	0,056	trace
Plomb.	0,74	0,47	0,19	trace	—	—
Étain	—	—	—	0,27	—	—
Fer	0,07	0,05	0,15	0,62	trace	0,055
Cobalt.	0,14	—	—	—	—	—
Nickel	trace	—	—	—	—	—
Manganèse. . . .	—	0,05	—	trace	—	—
Calcium.	0,09	—	—	—	—	0,059
Potassium. . . .	0,17	—	—	—	—	—
Arsenic.	trace	—	—	—	—	—
Soufre.	—	—	0,11	—	—	—
Résidu insoluble.	—	0, 03	—	—	—	—

Oxysulfures de cuivre. — Lorsqu'on prépare du gaz acide sulfureux en dissolvant du cuivre dans de l'acide sulfurique concentré, et que l'on redissout dans l'eau le sulfate cuivrique anhydre qui s'est précipité, il reste ordinairement un corps noir insoluble, que l'on a envisagé jusqu'à présent comme étant du sulfure cuivrique. M. *Mauméné* (1) a examiné ce corps à différentes époques de l'opération. Si l'on recueille le corps brun au commencement de l'opération, et qui trouble l'acide dans toute sa masse, on trouve par l'analyse qu'il est composé de $\overset{,}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{u}}$. Lorsque l'opération est environ au cinquième de sa durée, le corps est plus foncé et est composé de $2\overset{,}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{u}}+\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$. Vers les deux tiers de l'opération, la masse noire déposée renferme plus de soufre et d'oxygène et moins de cuivre, dans la proportion exprimée par $2\overset{,}{\mathrm{C}}\mathrm{u}+\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$; c'est-à-dire que le précipité précédent a perdu 2 atomes de cuivre du sulfure, qui de $\overset{,}{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{u}}$ est devenu $\overset{,}{\mathrm{C}}\mathrm{u}$. A la fin de l'opération, lorsque l'acide ne dégage plus de gaz, le corps noir est $\overset{,}{\mathrm{C}}\mathrm{u}+\overset{,}{\dot{\mathrm{C}}}\mathrm{u}$. La quantité de ce corps s'élève à environ 2 pour 100 du poids du cuivre employé.

D'après les expériences de M. *Pelouze* (2), il se forme un autre oxysulfure de cuivre, lorsqu'on dissout un sel cuivrique dans de l'ammoniaque caustique, qu'on chauffe la dissolution à $+ 75°$ environ et qu'on y verse une dissolution de sulfure sodique, $\overset{,}{\mathrm{N}}\mathrm{a}$, en quantité convenable pour faire disparaître exactement la couleur bleue de la dissolution ; on lave

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 311.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 394.

ensuite le précipité avec de l'eau privée d'air, on l'exprime et on le sèche dans le vide. Cette combinaison est noire et se compose de $5\acute{\mathrm{Cu}}+\dot{\mathrm{Cu}}$. Quand on la traite par une dissolution ammoniacale d'un sel cuivrique à 95° ou 100°, l'oxysulfure en extrait du cuivre, et si la dissolution ne renferme pas trop de cuivre, il peut la décolorer complétement. La composition de la nouvelle combinaison n'a pas été examinée, mais la liqueur renferme un sel cuivreux, de sorte qu'il paraît qu'il y a aussi eu absorption d'oxygène. Lorsqu'on fait digérer le sulfure ordinaire, $\acute{\mathrm{Cu}}$, dans des dissolutions faibles de sels cuivriques, ces derniers se décolorent et le sulfure cuivrique passe à l'état de l'oxysulfure que nous venons de citer. Cette transformation s'opère encore plus vite dans une dissolution ammoniacale d'un sel cuivrique. Dans le chapitre des analyses chimiques je rendrai compte de l'emploi que M. *Pelouze* a fait de cette réaction, pour déterminer rapidement et exactement la quantité de cuivre contenue dans un alliage.

Nous venons donc d'apprendre à connaître pas moins de quatre combinaisons d'oxyde cuivrique avec du sulfure de cuivre, savoir : $\dot{\mathrm{Cu}}+2\acute{\mathrm{Cu}}$, $\dot{\mathrm{Cu}}+\acute{\mathrm{Cu}}$, $\dot{\mathrm{Cu}}+2\acute{\mathrm{Cu}}$ et $\dot{\mathrm{Cu}}+5\acute{\mathrm{Cu}}$.

Distillation du mercure.—M. *Millon* (1) a remarqué que lorsque dans la distillation d'une quantité assez considérable de mercure, on recueille séparément les deux premiers centièmes et les deux derniers centièmes, et qu'on distille ensuite ces deux portions séparément, en les plaçant dans les mêmes conditions, la première portion passe à la distillation dans beaucoup moins de temps que la dernière. Il a montré que cette lenteur était due à un mélange de métaux étrangers contenus dans la dernière portion, en soumettant à la distillation, d'un côté, du mercure pur, et d'un autre du mercure également pur, mais auquel il avait ajouté un dix millième de plomb ; le dernier exigeait 15 à 20 fois plus de temps pour passer à la distillation que le premier. Le zinc produit le même effet ; mais l'iridium, l'or, l'argent, le cuivre, l'étain, le cadmium et l'arsenic ne ralentissent pas la distillation du mercure, et le platine au contraire l'accélère.

M. *Barreswil* (2) a voulu expliquer ce fait en attribuant la cause du ralentissement à une pellicule d'oxyde qui se forme à la surface du mercure, souillé par du plomb et du zinc, et qui en empêche l'évaporation, tout comme une couche d'huile ralentit l'ébullition de l'eau. Cette explication est vraie jusqu'à un certain point, mais elle n'embrasse cependant point la cause réelle ; car si l'opinion de M. *Barreswil* était exacte, il faudrait que le cadmium et l'étain produisissent également un ralentis-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xviii, 3.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., ix, 256.

sement, car ces métaux sont au moins aussi oxydables que le plomb. Il faudrait plutôt en chercher la cause dans une différence de cohésion que le mercure acquiert par la dissolution de certains métaux (voy. p. 4 les expériences de M. *Donny*), puisque la présence d'un métal que le mercure ne dissout pas, tel que le platine, accélère l'ébullition du mercure, de même qu'il accélère l'ébullition d'autres liquides.

Purification du mercure. — M. *Millon* purifie le mercure de la manière suivante : On secoue 1 kilogramme de mercure avec 50 grammes d'acide nitrique étendu du double de son volume d'eau, pour enlever d'abord peu à peu les métaux qui sont plus oxydables que le mercure. On décante ensuite la dissolution, qui renferme aussi du mercure dissous, et on lave le mercure. Cela posé, on dissout le mercure qui reste, dans de l'acide nitrique pur et à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 1/10 du poids du mercure primitif, qui retient les métaux moins oxydables que le mercure pouvait contenir. On évapore la dissolution à siccité, on chauffe le sel sec jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'oxyde mercurique, puis on réduit ce dernier en le chauffant dans une cornue de porcelaine et recueillant le mercure qui passe à la distillation. Le produit de la distillation, qui renferme, comme l'on sait, de l'oxygène, ne tarde pas à se recouvrir d'oxyde, et doit pour cela être encore agité avec un peu d'acide sulfurique qui dissout l'oxyde mercurique. Enfin, on décante l'acide, on lave le mercure avec de l'eau pour enlever tout l'acide, puis on le sèche dans le vide.

M. *Wackenroder* (1) recommande, pour séparer l'étain d'avec le mercure, de traiter ce dernier à une douce chaleur par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux, d'agiter fréquemment jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, et ensuite d'élever la température pendant une couple d'heures à + 80°. Après cette opération, on lave le mercure.

M. *Ulex* (2) broie pendant dix minutes, dans un mortier de porcelaine, 2 livres de mercure avec une demi-once d'une dissolution de chlorure ferrique, de 1,48 D, et 1/2 once d'eau. Il rajoute ensuite de l'eau, décante ce qui se dissout, et lave le résidu avec de l'eau. Sous l'influence d'une douce chaleur, le mercure se réunit en séparant une masse grisâtre qui est principalement composée de chlorure mercureux, et dont on peut encore exprimer un peu de mercure métallique en la broyant. Lorsque le mercure contient plus de 1 p. 100 de matières étrangères, il faut répéter cette opération une seconde fois. Le calomel qui se forme renferme environ 4 p. 100 du mercure employé. Il est impur et peut être utilisé de plusieurs manières, en particulier pour en retirer le mercure métallique.

(1) Archiv der Pharm., XLVIII, 29.
(2) Archiv der Pharm., XLVI, 22.

M. *Millon* (1) a publié, d'après ses propres expériences, une monographie de l'oxyde mercurique et de ses sels, qui donne des explications de plusieurs circonstances inconnues auparavant ou qui n'étaient connues qu'imparfaitement.

Pour déterminer le mercure quantitativement, il a trouvé que la meilleure manière est de décomposer la combinaison sèche avec de la chaux vive seule, ou bien avec un mélange de celle-ci et de tournures de cuivre. La décomposition s'opère dans un tube de verre dont l'extrémité antérieure est un peu étirée, dirigée vers la terre et munie d'un renflement pour recueillir le mercure qui passe à la distillation. Après l'opération, on sépare ce petit récipient à l'aide d'un trait de diamant, et on le pèse, soit avec, soit sans le mercure. Pour empêcher que des parties de la masse ne soient entraînées, on introduit dans le tube un tampon d'asbeste près de l'endroit effilé. La réduction s'effectue dans un courant d'hydrogène, que l'on sèche et purifie en le conduisant préalablement à travers un tube garni de fragments d'hydrate potassique, et de là sur des tournures de cuivre incandescentes. Sans ces précautions, la surface du mercure ne se conserve pas miroitante après la distillation.

Il a essayé d'utiliser cette opération à la détermination du poids atomique du mercure, en réduisant ainsi des quantités données de chlorure mercurique. Les résultats de ses expériences s'accordent généralement avec ceux de MM. *Erdmann* et *Marchand ;* cependant ils offrent plus de variations, et montrent par là, que la méthode ne présente pas la même exactitude que celle qu'ont employée les chimistes allemands. Il adopte le nombre 1250 pour le poids atomique du mercure, comme étant un multiple entier de celui de l'hydrogène.

Oxyde mercurique. — M. *Millon* n'a pas réussi à produire l'oxyde mercurique jaune par voie humide, dans lequel M. *Schaffner* prétend avoir trouvé 20,5 p. 100 d'eau (Rapport 1845, p. 79). Cet oxyde se desséchait complétement dans l'exsiccateur, et ne produisait ensuite à 150° qu'une trace, pas même 0,001 d'eau. M. *Marchand* (2) est arrivé à cet égard au même résultat.

M. *Millon* s'est aussi occupé des deux modifications isomériques de l'oxyde mercurique, savoir, l'oxyde jaune et l'oxyde rouge. Il a trouvé qu'on peut aussi obtenir la modification rouge par la voie humide, en lavant de l'acétate mercurique ou du nitrate mercurique bibasique $Hg\dddot{N} + 2\dot{H}g$, avec de l'eau chaude ou de l'eau froide, ou bien en décomposant par une dissolution d'hydrate potassique différents chlorures basiques dont il sera question plus bas. Les deux modifications ont une composition identique.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 333.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXVIII, 277.

M. *Millon* a signalé quelques nouvelles différences qui viennent s'ajouter à celles que M. *Pelouze* a déjà fait connaître (Rapport 1843, p. 36) entre ces deux modifications. Une dissolution d'acide oxalique convertit la modification jaune presque sur-le-champ en oxalate incolore, surtout si l'oxyde n'a pas été séché ; après la dessiccation, l'action est un peu plus lente. La modification rouge n'est pas même attaquée par l'acide oxalique avec le concours de l'ébullition. Une dissolution alcoolique de chlorure mercurique, avec le secours de l'ébullition, convertit la modification jaune en chlorure mercurique basique noir, mais n'attaque pas l'oxyde rouge. De même que M. *Gay-Lussac* l'avait signalé avant lui, il n'a point trouvé l'observation de M. *Pelouze* exacte, qui admettait que la modification jaune perdait l'oxygène et se réduisait à une température inférieure à celle que la rouge exige pour se réduire, ce qui paraît être une conséquence nécessaire de ce que la jaune, à une température élevée, passe à l'état de la rouge avant de se réduire. Du reste, M. *Millon* a gardé un silence complet sur l'idée de modifications isomériques différentes.

OXYDE MERCURIQUE AMMONIACAL. — M. *Millon* a observé que l'oxyde mercurique préparé par voie humide, bien lavé et encore humide, se combine immédiatement avec l'ammoniaque caustique concentrée, quand on l'arrose avec cette dernière. Pour obtenir une combinaison pure, il est nécessaire que l'ammoniaque soit entièrement exempte d'acide carbonique et de sel ammoniac. L'oxyde préparé par voie sèche exige un contact de plusieurs jours avec l'ammoniaque pour se combiner avec elle ; et lorsqu'il est cristallisé, il conserve sa forme cristalline. Les deux combinaisons ammoniacales sont jaunes, mais la première est plus pâle que la seconde ; elles ont toutes deux la même composition. Après avoir été lavées et séchées, elles se conservent dans l'air sans s'altérer. La composition en est exprimée par $\overline{N}\overline{H}^3 + 4\dot{Hg} + 2\dot{\overline{H}}$. Quand on la chauffe, elle perd l'eau et devient $\overline{N}\overline{H}^3 + 4\dot{Hg}$; entre 100° et 130°, elle se convertit en $\overline{N}\overline{H}^2Hg + 3\dot{Hg}$, formule qui représente une combinaison de 1 at. d'amidure mercurique avec 3 at. d'oxyde mercurique ; cette dernière combinaison est brune. Il est probable que ces combinaisons renferment toutes des amidures et 3, 2 et 1 at. d'eau, car, au contact des acides, elles produisent toutes la même combinaison d'amidure, combinée, dans plusieurs d'entre elles, avec 1 at. d'acide et 3 at. d'oxyde mercurique sur 1 at. d'amidure mercurique. M. *Millon* la considère, pour cette raison, comme une base copulée. Quand on la chauffe brusquement, elle décrépite.

ARGENT. ROCHAGE DE L'ARGENT. — M. *H. Rose* (1) a communiqué quelques observations sur le rochage de l'argent. Lorsqu'on fond de l'argent dans un creuset, sous un bain de sels qui ne développent pas d'oxy-

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 283.

gène, ces derniers empêchent le contact de l'air, l'argent ne peut pas absorber d'oxygène, et il se fige par le refroidissement en présentant une surface unie et sans rocher. Si, au contraire, on mélange ces sels avec du salpêtre ou avec du bichromate potassique, on trouve, après le refroidissement, que l'argent a été projeté et que le sel au-dessus contient une bulle d'air. Le chlorate potassique perd son oxygène trop vite à la température nécessaire, de sorte que l'argent n'a pas le temps d'en absorber, et ne roche pas par le refroidissement.

FUSION DE L'ARGENT AVEC DU SEL MARIN. — Lorsqu'on fond l'argent avec du sel marin, il se dissout en partie dans ce dernier, de même que plusieurs métaux se dissolvent dans le cyanure potassique; le sodium s'oxyde, et il se forme dans la masse un sel double de chlorure sodique et de chlorure argentique. Dans une opération semblable, l'argent peut perdre 1 à 2 p. 100 de son poids. Or, comme la soude décomposerait le chlorure argentique, il faut qu'elle soit utilisée d'une autre manière. Lorsqu'on reprend par l'eau le sel marin argentifère, la majeure partie du sel double se décompose et le chlorure argentique se précipite; mais la dissolution de chlorure sodique n'est pas alcaline. M. *Rose* faisait ses essais dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle; la majeure partie du sel marin se volatilisait. Il est plus vraisemblable, dans son opinion, d'admettre que la soude se volatilise avec le chlorure sodique, que de supposer qu'elle se combine avec la silice et l'alumine du creuset. Nous ne connaissons pas la manière d'être de la soude anhydre à une température aussi élevée, de sorte qu'une volatilisation de ce genre n'est pas impossible; cependant, comme on vitrifie des poteries dans des vapeurs de sel marin, il paraît assez probable que la masse du creuset doit pouvoir se combiner avec la soude qui se forme dans le sel liquide, et cela d'autant plus que l'on ne peut même pas chauffer du carbonate sodique à une chaleur rouge modérée, dans un creuset de porcelaine, sans que le vernis en soit attaqué. Les matières que l'on mélange avec le sel marin, et qui, pendant la fusion, peuvent oxyder le sodium en plus grande proportion que l'air, favorisent la formation de chlorure argentique et augmentent la perte d'argent métallique. Une proportion convenable de carbonate sodique, ajoutée au sel marin, empêche au contraire la formation de chlorure argentique.

Lorsque l'argent qu'on fond avec le sel marin renferme du cuivre, il ne se forme point de chlorure argentique, mais le sel double avec le chlorure cuivreux. Ce sel se décompose aussi au contact de l'eau, et dépose une poudre blanche qui devient verte à l'air; et si l'on mélange la dissolution avec de l'ammoniaque, elle ne tarde pas à bleuir.

RUTÉNIUM. — M. *Claus* (1) a publié sur le ruténium le mémoire

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 234.

dont nous avons donné un court extrait dans le Rapport précédent, p. 98. Je vais compléter maintenant le compte rendu de ses observations.

Chlorure ruténeux et oxyde ruténeux. — Lorsque, dans une boule soufflée dans un tube à baromètre, on chauffe d'une manière soutenue du ruténium métallique dans un courant de chlore sec, l'on obtient au commencement une fumée jaunâtre, probablement d'un chlorure supérieur (ou d'un reste de fer ?) ; mais le ruténium ne subit aucun changement visible. Quelque temps après, on obtient un faible sublimé de sesquichlorure, et au bout de deux heures le ruténium est converti en une masse noire, en partie cristalline, de *chlorure ruténeux.* Toutefois, pour être sûr qu'il soit chloruré dans toute la masse, il faut le sortir du tube, le réduire en poudre fine, et l'exposer de nouveau à l'action du chlore pour convertir en chlorure les parties du métal qui étaient emprisonnées auparavant. La formule de cette combinaison est $Ru\bar{C}l$. Elle est insoluble dans les acides, et n'est pas décomposée par l'ébullition avec de l'hydrate potassique. Après avoir enlevé l'alcali par des lavages, la masse cède à l'acide chlorhydrique un peu de sesqui-oxyde, engendré par l'oxydation pendant l'ébullition à siccité.

Pour obtenir le chlorure ruténeux en dissolution dans l'eau, il faut faire passer pendant fort longtemps un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de sesquichlorure. On obtient finalement une liqueur bleu-d'azur sur laquelle l'hydrogène sulfuré n'a plus d'action, et qui est une dissolution de chlorure ruténeux dans l'acide chlorhydrique.

L'*oxyde ruténeux* se prépare en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique un mélange du chlorure par voie sèche, avec un peu plus d'un poids atomique de carbonate potassique ou sodique. Après l'extraction du sel et de l'alcali, on obtient l'oxyde ruténeux sous la forme d'une poudre noire. Lorsqu'à la température ordinaire on fait passer un courant d'hydrogène sur cet oxyde, il s'échauffe, produit de l'eau, et laisse pour résidu 86,6 p. 100 de ruténium métallique. L'oxyde ruténeux doit par conséquent être représenté par $\dot{Ru}$. Il ne se dissout dans aucun acide.

Quand on verse la dissolution bleue du chlorure dans une dissolution de potasse caustique, l'oxyde ruténeux se précipite probablement sous forme d'*hydrate;* mais il se suroxyde tout aussi vite que l'hydrate ferreux, et l'on n'obtient que l'hydrate de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{R}u}$ après le lavage et la dessiccation.

Sesquichlorure et sesqui-oxyde ruténeux. — Lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'oxyde que l'acide nitrique précipite du ruténate potassique (Rapport 1846, p. 99), et qu'on évapore la dissolution à siccité au bain-marie, on obtient du ***sesquichlorure ruténeux***, qui est soluble dans l'eau, et qui est représenté par la formule $\bar{R}u\bar{C}l^3$.

Le ***sesqui-oxyde ruténeux*** s'obtient en calcinant à l'air du ruténium

pulvérisé, qui augmente rapidement de poids jusqu'à ce que la combinaison $\dot{\mathrm{R}}\mathrm{u} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{R}}}\mathrm{u}$ se soit formée; 100 p. de métal augmentent de 18 parties. A partir de ce moment, l'augmentation de poids est beaucoup plus lente, jusqu'à ce que finalement la masse devienne noire-bleue et soit convertie en sesqui-oxyde ; elle a alors augmenté en tout de 23 à 24 p. 100 de son poids. En continuant la calcination, elle absorbe à la vérité encore un peu d'oxygène ; mais elle ne se laisse pas convertir complétement en $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{R}}}\mathrm{u}$. L'*hydrate de sesqui-oxyde ruténeux*, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{R}}}\mathrm{u} + 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, s'obtient en précipitant la dissolution du sesquichlorure par la potasse. Il constitue une poudre brun-noir qui, lorsqu'on la chauffe pour en chasser l'eau, déflagre avec production de lumière, comme les hydrates ferrique, chromique. etc., etc. L'hydrogène ne le réduit qu'imparfaitement à la température ordinaire. On n'a pas examiné si la réduction s'arrête à une proportion déterminée. Avec le concours de la chaleur rouge, l'hydrogène le réduit complétement. La dissolution de l'hydrate dans les acides est jaune-orange.

Oxyde ruténique. — Cet oxyde se prépare en calcinant à l'air libre le sulfate ruténique, jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide sulfurique ; il reste alors une poudre bleu-noirâtre à reflets verts. On l'obtient d'une fort belle nuance en calcinant $\ddot{\mathrm{R}}\mathrm{u}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}^2$, qui laisse l'oxyde en paillettes dont l'éclat est presque métallique, et qui ont des reflets gris, verts et bleus. L'*hydrate ruténique* s'obtient en mélangeant le chlorure釘énico-potassique, $\mathrm{K\bar{C}l + Ru\,\bar{C}l^2}$, avec un excès de carbonate sodique, et évaporant à siccité. Il renferme cependant une combinaison avec la soude. Après les lavages, il est d'un jaune sale, et ressemble à de l'oxyde rhodique impur. Sous l'influence de la chaleur, il déflagre avec une faible explosion, et est projeté alentour. Il produit avec les acides des dissolutions jaunes, qui deviennent roses par l'évaporation.

Acide ruténique. — L'*acide ruténique*, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{R}}\mathrm{u}$, n'existe qu'en combinaison avec des bases, et même ces combinaisons s'altèrent facilement. Le sel potassique est le seul qui ait été étudié. On le prépare en calcinant le métal dans un mélange d'hydrate potassique et de chlorate potassique. La dissolution en est jaune et a une saveur astringente comme l'acide tannique. Il ne supporte pas une concentration avancée à l'aide de la chaleur sans que l'acide se décompose. Il noircit les matières organiques. Quand on en sépare l'acide par d'autres acides, il se dégage de l'oxygène et il se précipite un hydrate que M. *Claus* croyait être $\ddot{\mathrm{R}}\mathrm{u}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^2$ au premier abord ; mais, ayant trouvé plus tard qu'il produit du sesquichlorure avec l'acide chlorhydrique sans dégager du chlore, il doit être l'hydrate du sesquioxyde.

Réactions du sesquichlorure ruténeux. — M. *Claus* a consacré un paragraphe à la description des réactions que produit le sesquichlorure avec les réactifs.

Les *alcalis* caustiques ou carbonatés précipitent immédiatement de l'hydrate de sesqui-oxyde ; mais la précipitation n'est pas complète.

Le *borax* décolore d'abord la dissolution et précipite ensuite l'hydrate de sesqui-oxyde.

Le *formiate sodique* et l'*acide oxalique* décolorent la dissolution sans produire de précipité. (Mais quelle est la combinaison que renferme la dissolution incolore ?)

Le *cyanure ferroso-potassique* décolore d'abord la liqueur et la rend ensuite verte.

Le *cyanure mercurique* donne un précipité bleu et colore la liqueur en bleu.

Le *nitrate argentique* produit d'abord un précipité noir qui ne tarde pas à devenir blanc, tandis que la liqueur devient rose.

Les *chlorures potassique* et *sodique* produisent, dans une dissolution concentrée, un dépôt du sel double.

L'*acide sulfureux* ne décolore la dissolution qu'à la longue.

L'*hydrogène sulfuré* précipite $\overset{'''}{\text{Ru}}$. Le *sulfhydrate ammonique* produit la même réaction sans que le précipité se dissolve sensiblement dans un excès du réactif.

J'ai cité ces réactions, parce que plusieurs d'entre elles ne sont point expliquées, telles que la disparition de la couleur sans précipité, et la production d'une coloration rouge sans qu'il y ait les éléments nécessaires à une suroxydation ou à la formation d'un chlorure supérieur.

Sulfure ruténique. — Les données que j'ai mentionnées dans le Rapport précédent, p. 110, sur la difficulté de combiner le ruténium avec le soufre, paraissent être dues à ce que je n'avais pas saisi l'idée de l'auteur ; car M. *Claus* prétend actuellement qu'il existe probablement autant de sulfures que d'oxydes.

La préparation du sulfure ruténique par voie sèche présente des difficultés, parce que, lorsqu'on chauffe un mélange de ruténium et de soufre dans une atmosphère d'acide carbonique, le soufre s'échappe par distillation avant que le métal se soit combiné avec plus de quelques centièmes de son poids de soufre. Il ne paraît pas avoir essayé de le chauffer dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure ruténique que l'hydrogène sulfuré précipite par voie humide est toujours mélangé avec du soufre libre, qui est dû à ce que l'hydrogène sulfuré ramène une portion de la combinaison ruténique à l'état d'un degré d'oxydation inférieur, sans la convertir en sulfure, tandis qu'une autre portion se précipite à l'état de sulfure. Le sulfure obtenu par ce procédé s'oxyde facilement pendant la dessiccation, et une partie se convertit en sulfate. La masse sèche fait explosion avec production de

lumière lorsqu'on la chauffe, ou qu'on l'arrose avec de l'acide nitrique fumant. Elle se dissout facilement, au contraire, dans l'acide nitrique étendu.

M. *Claus* mentionne un sulfure ruténique précipité par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de sesquichlorure ruténeux, qui, après avoir été séché (dans le vide?), fait explosion avec production de lumière, quand on le chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique, et dégage de l'eau et du soufre en laissant un résidu de $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}u}$.

Pour expliquer la formation du soufre mis en liberté, il cite que, lorsqu'on précipite partiellement le sesquichlorure par de l'hydrogène sulfuré, le précipité est composé de $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}u}$; tandis que, lorsqu'on prolonge le courant de gaz pendant plusieurs heures, le précipité est brun et composé de $\overset{\prime\prime}{Ru}$, qui, dans l'expérience que nous venons de mentionner, perd 1/4 du soufre qu'il contient, et devient $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{R}u}$. Ceci prouve que la cinquième partie du sesquichlorure reste en dissolution à l'état de chlorure bleu.

CHLORURES DOUBLES DE RUTÉNIUM. — Le *sesquichlorure ruténico-potassique*, $K\bar{C}l + \bar{R}u\bar{C}l^3$, se dépose en cristaux bruns après l'évaporation du mélange des deux sels. Dans cet état, ce sel est complétement insoluble dans l'alcool à 80 p. 100; mais l'alcool ne le précipite cependant pas complétement d'une dissolution très concentrée. Lorsqu'il est mélangé avec un autre chlorure double soluble dans l'alcool, il se dissout d'autant mieux dans l'alcool, même après avoir été séché, qu'il renferme une plus grande proportion du chlorure double étranger. Il est peu ou point soluble dans le sel ammoniac, de sorte qu'on peut le laver avec ce sel pour enlever le chlorure potassique, et ensuite avec de l'alcool pour entraîner le sel ammoniac. Le sel cristallisé est peu soluble dans l'eau froide; cependant il ne cristallise que dans une dissolution très concentrée.

Le *sel double avec le sodium* forme une masse demi-cristalline, déliquescente et soluble dans l'alcool; mais M. *Claus* n'est pas décidé de l'envisager comme une combinaison plutôt que comme un simple mélange des deux sels.

Avec le *chlorure barytique*, on obtient un corps déliquescent analogue, d'où l'alcool concentré extrait le sesquichlorure et laisse le chlorure barytique.

Le *sel ammonique* ressemble au sel potassique.

Le *chlorure ruténico-potassique*, $K\bar{C}l + Ru\bar{C}l^2$, s'obtient très difficilement par voie humide, en traitant le sesquioxyde par l'eau régale. Quand on emploie de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique, la majeure partie du ruténium se volatilise avec les vapeurs d'eau. Après

cette expérience, la provision de ruténium était au bout, de sorte que l'on n'a pas pu étudier cette réaction.

L'on a obtenu ce sel dans une expérience dans laquelle on avait précipité le ruténate potassique par un excès d'acide nitrique qui avait redissous l'oxyde précipité et produit une dissolution brune. Ayant ajouté un peu d'acide chlorhydrique à cette dernière et évaporé le mélange, il s'est déposé en premier lieu du salpêtre, et plus tard, par l'évaporation de l'eau-mère rouge, on a obtenu un sel cristallisé rouge, que l'on a lavé d'abord avec une dissolution de sel ammoniac et ensuite avec de l'alcool. Les cristaux étaient excessivement petits; à l'aide d'un grossissement de 300 fois, ils paraissaient être des prismes roses transparents, terminés par plusieurs faces. La dissolution de ce sel dans l'eau est rose; il est insoluble dans l'alcool à 70 p. 100, qui cependant ne précipite pas complétement la dissolution aqueuse. L'hydrogène sulfuré n'y produit qu'un précipité insignifiant, et la liqueur reste rouge. La potasse y fait naître un précipité gélatineux qui a déjà été mentionné à l'occasion de l'hydrate ruténique. Par la réduction au moyen de l'hydrogène, le sel a fourni un métal qui produisait du ruténate potassique par la calcination avec la potasse et le salpêtre.

Il est à regretter que ce sel n'ait pas été analysé au moyen de la réduction par l'hydrogène, car s'il est composé comme M. *Claus* l'indique, il est probable qu'il se trouve dans une modification qui n'est pas celle qu'il offre ordinairement. L'iridium ainsi que l'osmium produisent des sels rouges analogues, que l'on ne peut pas obtenir à volonté, mais qui se forment dans certaines circonstances, de sorte qu'il serait important d'étudier toutes ces réactions d'une manière plus approfondie.

Je crois avoir obtenu le même sel double en question, mais doué de propriétés très différentes, en exposant sur la lampe à esprit de vin, à une chaleur rouge modérée et dans un courant de chlore, un mélange de chlorure potassique et d'une petite quantité de ruténium que j'avais reçue de M. *Claus*. La masse noire a été ensuite traitée successivement par de petites quantités d'eau qu'on décantait à mesure, qui dissolvaient du chlorure potassique et qui finissaient par se colorer. Le résidu ressemblait tellement au sel double qu'on obtient avec l'iridium, qu'on ne pouvait pas le distinguer du sel iridique placé à côté de lui pour les mieux comparer, et que je croyais, en commençant, qu'ils étaient identiques. Mais au bout de quelques heures, la dissolution ruténique a commencé à se troubler, a déposé du sesqui-oxyde ruténeux, et la dissolution brun foncé renfermait un sel de sesqui-oxyde, tandis que la dissolution du sel iridique s'était maintenue dans le même état qu'elle avait au commencement. En essayant de dissoudre complétement le sel ruténique à l'aide de la chaleur,

il s'est décomposé en sesqui-oxyde, ce qui explique parfaitement pourquoi il est si difficile de préparer ce sel par la voie humide.

Sulfate ruténique. — Quand on dissout le sesquisulfure dans l'acide nitrique étendu, il se forme une dissolution orange qui, d'après M. *Claus*, renferme $\ddot{R}\,\dddot{S}^2$, et produit par l'évaporation un sirop brun. En évaporant à siccité on obtient une masse amorphe jaune, qui se laisse facilement réduire en poudre, et tombe en déliquescence à l'air, en produisant un sirop acide et astringent. La potasse ne produit pas immédiatement un précipité dans la dissolution de ce sel; mais, pendant l'évaporation, cette dernière dépose l'hydrate ruténique gélatineux brun. L'hydrogène sulfuré ne fait pas passer au bleu la dissolution de ce sel. Les sels de l'oxyde ruténique avec les autres acides n'ont malheureusement point été préparés.

Iridium. — M. *Claus* a fait de nouvelles recherches comparatives entre l'iridium et le ruténium. Il estime que la couleur et les principaux caractères des combinaisons de sesquichlorure et de sesqui-oxyde irideux, qui ont été décrites précédemment, étaient dus à la présence du ruténium; car le sesquichlorure iridico-potassique n'est point brun, mais vert, et d'une couleur verte si pâle, que le sel sec et pulvérisé est presque blanc. Les seules combinaisons d'iridium qui soient brunes sont les sels doubles que forme le chlorure iridique. Les expériences que j'ai mentionnées dans le Rapport 1845, p. 168, n'ont point changé sa manière de voir à cet égard.

Il ne reconnaît à cette heure aucun autre sel de sesquichlorure iridique comme pur, que le sel verdâtre, qui cristallise dans la forme de l'augite, et qui est composé de $3K\overline{Cl} + \overline{Ir}\,\overline{Cl}^3$ (décrit dans le Rapport 1845, p. 167). Il y a cependant une objection à faire à cette assertion si positive, c'est que les combinaisons du sesquichlorure avec le chlorure potassique peuvent offrir d'autres proportions, savoir: $K\overline{Cl} + \overline{Ir}\,\overline{Cl}^3$ et $2K\overline{Cl} + \overline{Ir}\,\overline{Cl}^3$, et qu'il peut très bien se faire qu'elles n'aient pas toutes la même couleur. L'expérience que j'ai mentionnée dans le Rapport 1845, prouve que lorsqu'on soumet à une ébullition prolongée, dans un ballon, une dissolution diluée de chlorure iridico-potassique pur dans l'eau bouillante, elle dépose de l'oxyde iridique noir, tandis que la liqueur devient d'un brun de plus en plus foncé. Si l'on sépare l'oxyde par la filtration, et qu'on évapore la dissolution, on obtient un sel brun, qui ne cristallise qu'en masse confuse, qui est très soluble dans l'eau, et qui en est précipité, d'une couleur brune, par l'alcool. Ce sel n'est plus le chlorure iridique double, et il est brun; M. *Claus* prétend que la couleur est due à du chlorure iridique non décomposé. Mais pour être sûr qu'il n'en reste plus, on n'a qu'à prolonger l'ébullition plus longtemps, jusqu'à ce que la liqueur très concentrée ne dépose plus de chlorure iridique double, et par l'évaporation spontanée on obtiendra cependant une masse brune ra-

mifiée. Ce sel n'est certainement pas celui qui a été décrit par M. *Claus*, car il ne peut pas renfermer 3 at. de chlorure potassique sur 1 at. de sesquichlorure iridique, mais seulement 1 at. ou tout au plus 2 at. Il est par conséquent différent de celui de M. *Claus*, qui est vert pâle et cristallisable, et dont la couleur vert pâle, à l'état pulvérisé, n'est point une preuve que d'autres combinaisons avec le sesquichlorure ne puissent être brunes.

M. *Claus* a observé, en outre, que lorsqu'on calcine pendant deux heures dans un creuset d'argent, de l'iridium avec une quantité suffisante de salpêtre, on obtient une masse vert noirâtre, qui produit avec l'eau une dissolution bleu indigo foncé, et laisse un résidu insoluble qui, après les lavages, est bleu noir, cristallin, parfaitement neutre et sans saveur. Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Iridium. . . .	61,79	2	60,058
Oxygène . . .	14,99	6	14,624
Potasse . . .	11,89	1	14,352
Eau.	11,33	4	10,966

L'écart que présente le résultat obtenu pour la potasse paraît être dû à l'impossibilité de laver convenablement la combinaison, sans que l'eau commence à entraîner de la potasse. Toutes les expériences ont donné les mêmes proportions entre l'oxygène et le métal, qui correspondent à la formule $Ir + 3O$; ce degré d'oxydation supérieur, qui était inconnu auparavant peut être désigné par *acide iridique*. Ce sel bleu, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'acide chlorhydrique, et donne une dissolution bleue, qui ne tarde pas à devenir verte et brune sous l'influence de la chaleur, tandis qu'il se dépose du chlorure iridico-potassique ordinaire. Pendant cette opération, il se dégage du chlore.

Quand on mélange une dissolution de sesquichlorure iridico-potassique avec de l'hydrate potassique, il ne se forme pas de précipité, d'après M. *Claus :* mais, par l'exposition à l'air, la liqueur absorbe de l'oxygène, se colore en bleu et dépose de l'hydrate iridique bleu, $\ddot{I}r + 2\dot{H}$, qui renferme constamment 3 à 4 p. 100 de potasse, qu'on ne peut pas enlever par des lavages.

L'hydrate bleu produit avec l'acide chlorhydrique une dissolution bleue, qui, peu à peu, devient verte, puis enfin brune. Elle renferme alors du chlorure iridique souillé par un peu de sel double. L'analogie qu'elle présente avec la dissolution d'iridate potassique dans l'acide chlorhydrique est assez singulière, et jette quelque doute sur l'existence de l'acide iridique. Il est rare que deux degrés d'oxydation différents produisent les mêmes nuances. Quand on chauffe l'hydrate bleu, il perd de l'eau et dé-

flagre ensuite vivement, en passant à l'état de la modification insoluble; mais il perd en même temps 1 ou 1,5 p. 100 d'oxygène.

Lorsqu'on précipite par la potasse, à l'abri de l'air et à chaud, le sel double de sesquichlorure, on obtient un précipité d'hydrate de sesqui-oxyde, qui s'oxyde si rapidement à l'air pendant le lavage, que l'on n'obtient finalement que l'hydrate iridique bleu. Lorsqu'au contraire on calcine le même sel avec du carbonate sodique, en opérant à l'abri de l'air, on obtient le sesqui-oxyde irideux après le lavage; mais, dans ce cas, il est insoluble dans les acides.

M. *Claus* a observé, en outre, que lorsqu'on broie le chlorure iridico-potassique avec une dissolution d'hydrate potassique pas trop concentrée, et en employant un corps mou, le sel se convertit en une poudre cristalline vert pâle, qui, à l'aide d'un fort grossissement, paraît avoir la même forme que le sesquichlorure iridico-potassique. Sous cette forme, ce sel n'est pas décomposé par l'hydrate potassique et se dissout dans l'eau, en offrant les propriétés ordinaires. Quand on mélange une dissolution concentrée de $KCl + IrCl^2$ avec de la potasse caustique, il se forme au commencement un faible précipité qui se redissout ensuite, et la liqueur devient vert olive. Si maintenant on ajoute de l'alcool, ce dernier en précipite une poudre blanche légère, qui est le sesquichlorure iridico-potassique $= 3KCl + IrCl^3$. M. *Claus* explique cette réaction en supposant que la potasse enlève du chlore au chlorure iridique, et donne naissance à du chlorite potassique dont il n'a toutefois point prouvé la présence. Cette transformation offre encore une autre difficulté, à laquelle M. *Claus* n'a pas songé. Le sel qui se décompose est $KCl + IrCl^2$, et le nouveau sel est $3KCl + IrCl^3$; 2 at. de $KCl + IrCl^2$ et 1 at. de potasse peuvent donner naissance à $3KCl + IrCl^3$; mais d'où vient alors le chlore qui doit servir à former l'acide chloreux?

M. *Claus* admet que nous ne connaissons pas encore le chlorure irideux, et que le corps que j'ai décrit sous le nom de chlorure irideux, et qui forme des sels doubles que j'ai aussi décrits, n'est autre chose que le sesquichlorure. Je ne veux pas contester que son assertion ne puisse être vraie, mais je crois qu'il devrait la prouver d'une manière décisive avant de l'admettre comme démontrée, ce qui n'a point encore eu lieu.

MÉTHODE FACILE POUR DÉCOMPOSER L'OSMIURE IRIDIQUE. — L'opération chimique au moyen de laquelle on décomposait l'osmiure iridique jusqu'à présent était des plus laborieuses, surtout à cause de la pulvérisation si pénible du minerai. M. *Fritzsche* (1) a trouvé une méthode qui rend cette opération une des plus faciles. Je vais la décrire d'après l'opération que *Fritzsche* a faite devant moi dans mon laboratoire.

On fond, sur une lampe à l'esprit de vin, dans un creuset de fer spa-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 483.

cieux, capable de contenir 8 a 10 fois le volume de la masse qu'il est destiné à recevoir, un mélange de parties égales, dans ce cas-ci, 20 grammes, d'hydrate potassique solide et de chlorate potassique. Quand la masse est en pleine fusion, on y ajoute 6 parties, ici 120 grammes, d'osmiure iridique, tel qu'il se trouve et sans puvérisation préalable. Au même instant la masse commence à dégager de l'oxygène en abondance; elle s'élève considérablement dans le creuset, ce qui est la raison pour laquelle il faut qu'il soit spacieux, et au bout de quelques minutes elle devient noire et solide ; l'opération est alors terminée. Il ne se dégage pas trace d'acide osmique dont l'odeur est si pénible. Après le refroidissement on arrose la masse avec de l'eau et l'on chauffe légèrement. Dès que le sel est dissous, on décante la dissolution trouble dans un flacon que l'on bouche hermétiquement. On traite ensuite encore une couple de fois le résidu insoluble par un peu d'eau, qu'on ajoute à la dissolution.

Le résidu insoluble est de l'oxyde iridique mélangé avec de l'osmiure iridique non décomposé, qu'on sépare par lévigation, pour soumettre ce dernier au même traitement. L'on emploie, dans cette opération, une proportion d'osmiure iridique beaucoup plus considérable que celle qui peut être oxydée, parce que plus la surface en contact avec le sel fondu est grande, plus il s'oxyde de métal avant que le dégagement d'oxygène s'arrête; et la portion non attaquée conserve après l'opération le même aspect qu'elle avait en commençant. Le creuset de fer n'est nullement attaqué.

En se clarifiant, la liqueur décantée dépose de l'oxyde iridique souillé d'oxyde osmique et prend peu à peu une belle couleur orange. Elle contient du ruténate et de l'osmate potassique. On en précipite ensuite l'oxyde ruténique en le saturant exactement par de l'acide nitrique pur, et l'on emploie la dissolution qui surnage à préparer des combinaisons osmiques.

ACIDE OSMIQUE FULMINANT. — MM. *Fritzsche* et *Struve* ont découvert un nouvel acide osmique copulé, qui produit des sels fulminants, qu'ils ont appelé *acide osman-osmique* et dont la composition est représentée par $\overset{\cdots}{Os} + Os\,\bar{N}$, c'est-à-dire 1 atome d'acide osmique et 1 atome d'une combinaison formée de 1 atome d'osmium et de 1 équivalent de nitrogène. Lorsqu'on chauffe à une certaine température les sels de cet acide, l'osmium et le nitrogène se séparent en donnant lieu à une explosion plus ou moins forte, comme c'est le cas avec d'autres nitrures métalliques. La composition de cet acide est une preuve directe de l'exactitude de la composition qui a été admise récemment pour les autres acides fulminiques. J'aurai l'occasion de revenir sur cet acide dans le chapitre des sels. La dénomination d'*osman* est fondée sur ce que nous terminons par la syllabe *an* différentes combinaisons avec le nitrogène. Si, par conséquent, la terminaison *an* indique d'une manière générale une

combinaison avec le nitrogène, les mots osman, mercuran, argentan, signifient nitrure osmique, nitrure mercurique, nitrure argentique.

SESQUICHLORURE PLATINIQUE. — M. *Claus* (1) a fait quelques essais pour s'assurer si le sesquichlorure platinique existe réellement. Dans ce but il a fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de chlorure platinique, jusqu'à ce que celle-ci ne produisît plus de précipité avec le sel ammoniac. Elle donnait alors avec le chlorure potassique un précipité gélatineux rouge chair, qui peu à peu se convertissait spontanément en petits cristaux de chlorure platinico-potassique. De là il a conclu, de même que M. *Magnus* l'avait fait avant lui, que le sesquichlorure platinique n'existe pas. En attendant, M. *Claus* n'a pas dit un seul mot sur la nature du précipité gélatineux, bien qu'il paraisse évident que ce dernier pouvait être justement ce qu'il cherchait, et qu'il se décompose peu à peu en chlorure platinico- et platinoso-potassique, sous l'influence de la tendance à cristalliser que possède le premier de ces deux sels doubles.

DORAGE PAR VOIE HUMIDE. — M. *Barral* (2) a fait une recherche intéressante et importante sur l'opération chimique qui a lieu pendant les dorages par voie humide. Comme pour en rendre compte je serais obligé d'entrer dans les détails techniques de ces procédés, et que cela m'entraînerait au delà des limites de cet ouvrage, je dois me borner à renvoyer au mémoire original.

SELS. CONSTITUTION DES SELS. — M. *E. Kopp* (3) a communiqué ses idées sur la constitution des sels. Il ne partage point l'opinion de ceux qui envisagent les sels comme étant composés d'un métal combiné avec le radical de l'acide et tout l'oxygène. L'idée d'après laquelle on les considère comme formés d'une base et d'un acide est plus naturelle, mais celle qui lui paraît la plus exacte, consiste à envisager le sel comme un composé unique qui ne renferme ni acide ni base. C'est précisément celle que j'ai exposée dans la cinquième édition de mon *Traité de Chimie*, t. III, p. 15-17. Il trouve que conformément à cette manière de voir il faut modifier les symboles des sels et, par exemple, au lieu de $KO+SO^3$ écrire KO^4S.

Cette question dépend entièrement du goût de chacun. Le but des symboles que nous employons, est de représenter la nature des corps d'une manière facile à saisir, et non de donner une idée exacte du mode de groupement des atomes, car nous ne pourrons probablement jamais le connaître d'une manière absolue. La formule $KO+SO^3$ signifie que le sulfate

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 257.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 5.
(3) Revue scientifique et industrielle, par M. Quesneville., XXIV, 21,

potassique peut être composé de potasse et d'acide sulfurique; mais que signifie KO^4S? absolument rien, sauf que la combinaison renferme du potassium, du soufre et de l'oxygène. Quand on réfléchit un peu sur ces questions, on ne tarde pas à reconnaître que dans le nouveau corps, le sel, qui est une combinaison neutre particulière, la composition de la base et de l'acide, et le groupement de leurs éléments doivent être conservés, car sans cela il serait impossible de se rendre compte pourquoi l'acétate méthylique et le formiate éthylique ne sont pas absolument le même corps.

En se fondant sur ces jeux de fantaisie, M. *Kopp* est arrivé à croire que, puisque l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène et que l'oxyde cuivreux est composé de $2Cu+O$, tous les poids atomiques des corps simples électro-positifs doivent être réduits de moitié, et que la formule du sulfate potassique doit être exprimée par K^2O^4S. Mais pour faire de *bonnes* théories, il ne suffit pas de donner un libre essort à son imagination.

SOLUBILITÉ DE QUELQUES SELS PEU SOLUBLES DANS L'EAU ET DANS L'ALCOOL. — M. *Fresenius* (1) a entrepris le travail très important de la détermination de la solubilité de quelques corps peu solubles, que nous employons dans les analyses pour calculer la quantité d'un élément. Il a examiné la solubilité dans l'eau et dans l'alcool.

A. *Dans l'eau.* Le *carbonate barytique* exige 14137 parties d'eau froide et 15421 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. L'acide sulfurique trouble immédiatement ces dissolutions. Mais quand on précipite le carbonate barytique d'une dissolution de chlorure barytique par un mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate ammonique, la dissolution ne retient que 1 partie de carbonate barytique sur 141000 parties de la liqueur.

Le *fluorure silicico-barytique* se dissout dans 3802 parties d'eau froide et dans 3392 parties d'eau bouillante. Quand l'eau froide renferme un peu d'acide chlorhydrique il n'en faut que 733 parties, et de cette même eau acide bouillante 640 parties. Toutefois la dissolution est accompagnée d'une décomposition, de sorte qu'elle diffère selon la proportion d'acide ajoutée.

Le *sulfate strontique* se dissout dans 6895 parties d'eau froide et exige 9368 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Dans une liqueur qui renferme un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique libres il ne s'en dissout que $\frac{1}{12800}$ à $\frac{1}{11000}$.

Le *carbonate strontique* exige 18045 parties d'eau froide pour se dissoudre et dans une liqueur qui contient un mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate ammonique il ne s'en dissout que $\frac{1}{56545}$.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 117.

Le *carbonate calcique* se dissout dans 10600 parties d'eau froide et 8834 parties d'eau bouillante ; si la liqueur renferme un mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate ammonique, il en exige 65246 parties pour se dissoudre.

La *magnésie* demande 55368 parties d'eau froide ou bouillante, d'après la moyenne de trois expériences. La dissolution a une réaction alcaline faible, mais appréciable par le papier de tournesol rougi.

Il faut toutefois faire observer ici que la magnésie présente deux modifications isomériques : l'une d'elles se combine avec l'eau pour former un hydrate, tandis que l'autre ne possède pas cette propriété. Cette observation fait naître deux questions, savoir : 1° quelle est la solubilité de la première de ces modifications ? et 2° la solubilité de la seconde modification, qui a été examinée, peut-elle être encore diminuée en prolongeant la calcination au rouge blanc, qui la fait passer dans le même état dans lequel elle se trouve dans le périclase ?

Le *carbonate plombique* demande 50551 p. d'eau froide pour se dissoudre ; mais lorsqu'on le précipite de l'acétate plombique, au moyen d'un mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate ammonique, la liqueur en retient $\frac{1}{23450}$ p. en dissolution. Il paraît que la même proportion se dissout lorsqu'on le précipite du nitrate plombique, et lorsqu'on précipite l'acétate plombique par l'oxalate ammonique.

Le *sulfate plombique* se dissout dans 22816 p. d'eau froide, et en exige 36504 p. lorsque l'eau contient de l'acide sulfurique libre. La présence de sulfate ammonique dans la liqueur paraît annuler complétement la solubilité.

Le *carbonate zincique basique* demande 44642 p. d'eau froide.

B. *Dans l'alcool.*

Le *chlorure barytique anhydre* exige 8108 p. d'alcool froid à 99,3 p. 100 et seulement 4857 p. du même alcool bouillant. La dissolution bouillante dépose après la filtration un peu de chlorure barytique, et après le refroidissement elle contient 1 p. de sel sur 6885 p. d'alcool.

Le *chlorure strontique* ne demande que 1146 p. du même alcool froid, et, après l'ébullition et le refroidissement, la dissolution renferme 1 p. de sel sur 111,6 p. d'alcool.

Le *chlorure platinico-potassique* exige 12083 p. d'alcool froid à 97,5 p. 100, et seulement 3775 p. d'alcool à 76 p. 100, et 1053 d'alcool à 55 p. 100. Lorsque l'alcool à 76 p. 100 renferme de l'acide chlorhydrique libre, il dissout 1 p. de sel sur 1835 p. d'alcool.

Le *chlorure platinico-ammonique* demande 26535 p. d'alcool froid à 97,5 p. 100, 1406 p. d'alcool à 76 p. 100, et 665 p. d'alcool à 55 p. 100. L'alcool à 76 p. 100 qui contient de l'acide chlorhydrique libre dissout 1 p. de sel sur 672 p. d'alcool.

Eau de cristallisation de quelques sulfates. — M. *Pierre* (1) a fait des recherches sur l'eau de cristallisation de quelques sulfates qui produisent des sels isomorphes avec le sulfate magnésique. M. *Graham* avait observé que les sulfates simples de ces bases retenaient toujours 1 at. d'eau avec plus de force que les autres qui s'échappent à 100° ; mais que lorsque le sel simple se combine avec le sulfate potassique, par exemple, pour former un sel double et qu'on expose à 100° le sel double cristallisé, l'eau de cristallisation en est entièrement chassée, sans que le dernier atome soit retenu avec plus de force que les autres. Ce fait semble s'accorder très bien avec les lois de combinaison ordinaires, et offre par conséquent toute l'apparence d'être exact, bien qu'il ne s'ensuive pas ce que M. *Graham* a cru pouvoir en conclure, savoir, que le dernier atome d'eau du sel simple doive être considéré comme une base ; car, d'après cela, on pourrait tout aussi bien considérer le sulfate potassique dans le sel double comme une base. M. *Pierre* a voulu, autant que possible, faire disparaître de cette conclusion ce qui n'était pas correct, et dans ce but il a cherché à réfuter l'exactitude du fait. Il a exposé pendant sept à huit heures les sulfates simples, contenant de l'eau de cristallisation à un courant d'air sec à 110°, et a trouvé que l'eau en est entièrement chassée et que le sel devient anhydre. Mais ce fait lui-même peut être exact, sans toutefois prouver ce qu'il était destiné à prouver, savoir, que le dernier atome d'eau n'est pas retenu avec plus de force que les autres ; car, si sur les 7 at. d'eau de cristallisation 2 at. s'échappent vers + 50°, 4 at. à 100° et le 7me at. seulement lentement à 110°, cela prouve évidemment que le sel retient ces différents nombres d'atomes d'eau avec une affinité différente ; or, pour prouver l'existence de cette inégalité d'affinité, il est parfaitement indifférent que le dernier atome puisse être chassé à 110° au bout de six à huit heures, ou bien immédiatement à 150° ou 200°.

Dans la détermination de l'eau de cristallisation des sulfates simples, M. *Pierre* croyait avoir obtenu un résultat différent à l'égard du sulfate niccolique, savoir, 6 atomes, au lieu de 7, qui avaient été signalés par M. *Mitscherlich* ; mais il ne savait pas que le sel octaédrique qu'il a examiné était déjà connu auparavant, et qu'on y avait trouvé 6 at. d'eau de cristallisation.

D'après les recherches de M. *Mitscherlich*, et d'autres chimistes, on sait que les sels doubles des sulfates de ces bases avec le sulfate potassique ou le sulfate ammonique, sont en général isomorphes, et que, dans ce cas, ils renferment 6 at. d'eau de cristallisation.

Il a trouvé, en outre, une différence à l'égard du sel $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$. On ne peut pas supposer que, dans son analyse, il ait commis une

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xvi, 239.

erreur assez grande pour avoir obtenu 4 p. 100 d'eau de trop ; mais est-ce que le sel qu'il a analysé était isomorphe avec celui dans lequel on a trouvé ordinairement 6 at. d'eau ? Il n'a pas fait suffisamment attention à cette circonstance ; mais s'il y avait réellement isomorphie, cette dernière prouve dès lors que son analyse était inexacte. On peut faire la même objection aux autres sels doubles dans lesquels il a trouvé des proportions d'eau qui diffèrent de celles qui ont eté signalées par ses prédécesseurs.

Il a aussi décrit comme sels doubles plusieurs cristallisations isomorphes de quelques uns de ces sulfates, dans lesquelles ces sels ont cristallisé avec la proportion d'eau que chacun prend quand il cristallise isolément dans les mêmes circonstances.

M. *Graham* (1) a répondu par des expériences aux objections de M. *Pierre*. Quant au dernier atome d'eau des sulfates simples, qui appartiennent à la catégorie dont nous venons de parler, il a montré par de nouvelles expériences que $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$ se convertit à 100° en $\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{H}$, et qu'il ne perd plus d'eau, quel que soit le temps pendant lequel on l'expose à cette température.

Dans le nombre des sels doubles, dans lesquels M. *Pierre* avait trouvé une quantité d'eau de cristallisation différente, se trouve le sel $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Cu}\dddot{S}$, dans lequel il a indiqué 7 at. d'eau au lieu de 6 at. Cinq analyses de ce sel, qui ont été faites par M. *Fownes*, sur l'invitation de M. *Graham*, ont donné 24,0 à 25,2 p. 100 d'eau, et l'une d'elles 24,4. En supposant 6 at. d'eau dans ce sel, il contient, d'après le calcul, 24,4 p. 100 d'eau, tandis que d'après la formule de M. *Pierre* il devrait en contenir 27,40 p. 100.

SULFITES. — Dans le Rapport précédent, p. 112, j'ai mentionné quelques observations de M. *Rammelsberg* relatives aux données de M. *Muspratt* sur les sulfites dont il a été question dans le Rapport 1845, p. 121. Depuis lors, M. *Rammelsberg* (2) a publié un travail plus détaillé sur ces sels.

Le *sulfite potassique* neutre n'a pas pu être obtenu à l'état cristallisé. La dissolution saturée de ce sel se trouble quand on la chauffe, et redevient claire par le refroidissement.

Le *sulfite sodique* cristallise facilement. Il est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool, et devient anhydre à 150°. M. *Rammelsberg* n'y a trouvé que 7 at. ou 49,85 p. 100 d'eau de cristallisation. M. *Muspratt* y avait trouvé 10 at. ou 58,69 p. 100 d'eau. Dans le *bisulfite sodique*, M. *Rammelsberg* a trouvé 1 at. d'eau sur 2 at. de sel, ou 4,5 p. 100 d'eau, tandis que M. *Muspratt* en avait trouvé le double.

(1) Phil. Mag., XXVIII, 289.

(2) Pogg. Ann., LXVII, 245, 391.

Le *sulfite calcique* renferme 2 at. d'eau de cristallisation, ainsi que M. *Muspratt* l'avait signalé ; mais le sel qui cristallise d'une dissolution dans l'acide sulfureux, par l'évaporation sur l'acide sulfurique, est composé de $2\,\dot{Ca}\,\ddot{S}+\dot{\bar{H}}$, et ne renferme que 6,95 p. 100 d'eau. M. *Muspratt* en avait trouvé 23 p. 100, et représentait le sel par $\dot{Ca}\,\ddot{S}+2\,\dot{\bar{H}}$.

Le *sulfite magnésique* se dépose en petits cristaux appartenant au système rhomboédrique, et qui se dissolvent dans 20 p. d'eau. Ce sel retient l'eau avec une grande opiniâtreté, et n'en cède les dernières traces qu'à 200° en même temps qu'il se convertit en sulfate et abandonne du soufre. M. *Rammelsberg* y a trouvé 6 at. ou 50,58 p. 100 d'eau. M. *Muspratt* seulement 3 atomes.

Un mélange de sulfite ammonique et de sulfite magnésique a déposé en premier lieu des cristaux du dernier sel seul, et plus tard un sel double plus soluble, en cristaux moins bien déterminés, qui étaient composés de $\dot{Am}\,\ddot{S}+3\,\dot{Mg}\,\ddot{S}+5\,\dot{\bar{H}}$.

Le *sulfate niccolique* produit, avec le sulfite potassique, un précipité mucilagineux, qui est un sel double d'oxyde niccolique avec les deux acides, et dans lequel le sulfate contient de l'oxyde en excès.

Le *sulfite cobaltique* produit, avec l'ammoniaque caustique, une dissolution bleue dans laquelle l'alcool fait naître un précipité cristallin jaune, qui renferme de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque et $\dddot{\bar{Co}}$. Le sel cobaltique produit, avec le sulfate cobaltique, un précipité rouge, qui est un sel double basique avec les deux acides, semblable à celui d'oxyde niccolique.

Le *sulfite cuivrico-cuivreux* se dissout dans le sulfite potassique, et produit une dissolution incolore, qui dépose un sel en cristaux confus, facilement altérables à l'air, et que M. *Rammelsberg* a trouvés composés de $\dot{\bar{Cu}}\,\ddot{S}+8\,\dot{K}\,\ddot{S}+16\,\dot{\bar{H}}$.

Lorsqu'on arrose avec de l'eau, de l'oxyde mercurique préparé par voie humide, et qu'on y fait passer un courant d'acide sulfureux, on obtient une dissolution incolore qui renferme un sel mercureux acide, qu'on ne peut obtenir qu'avec peine à l'état sec, sans qu'il se décompose. Il devient gris-brun, répand une odeur d'acide sulfureux et ne tarde pas à se convertir en sulfate. Il ne renferme pas d'acide sulfurique, d'après les expériences de M. *Rammelsberg*. L'excès d'acide n'est pas constant, mais il ne s'élève jamais assez pour former du bisulfite.

Hypophosphites. — M. *Würtz* (1) a décrit quelques hypophosphites et les a analysés, dans le but de prouver que les hypophosphites neutres, $\dot{R}\bar{P}$, contiennent 2 atomes d'eau qui ne peuvent en être chassés à une température inférieure à 200°, au-dessus de laquelle ils dégagent de l'hydro-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 49.

gène phosphoré et se convertissent en phosphates. Il croit, en conséquence, que les 4 atomes d'hydrogène et les 2 atomes d'oxygène qu'ils contiennent après avoir été séchés à une température si élevée, ne peuvent pas s'y trouver sous forme d'eau, mais qu'ils doivent faire partie de l'acide et que ce dernier doit renfermer un radical de la forme PH^2, combiné avec l'oxygène $=\text{P}\text{H}^2+3\text{O}$. Il a déjà exposé cette opinion précédemment, Rapport 1843, p. 23, et il trouve que les objections que je lui ai faites alors ne prouvent rien, parce que l'atome que retient, par exemple, le phosphate sodique au-dessus de 200°, est de l'eau basique, qui peut en être chassée par 1 atome de base, ce qu'il prétend n'avoir pas lieu avec les hypophosphites. En attendant, il n'a cité aucune expérience dans laquelle il aurait opéré sur des bases qui produisent le plus généralement des sels basiques. Si donc on arrivait plus tard à préparer la combinaison $\dot{\text{P}}$ anhydre, elle ne pourrait pas être envisagée comme de l'acide hypophosphoreux. Telle est la marche qu'il suit pour la démonstration de son opinion exceptionnelle; tous ceux qui sont habitués à réfléchir sur la liaison mutuelle des lois de combinaisons chimiques, apprécieront cette nouvelle théorie à sa juste valeur.

Nous possédions depuis longtemps un travail très détaillé sur les hypophosphites, par M. *H. Rose* (Pogg., Ann., XII, 97 et 288; Rapport 1829, p. 125, éd. s.).

M. *Würtz* les prépare en faisant bouillir du sulfure barytique avec du phosphore dans de l'eau, jusqu'à ce que le premier soit décomposé. S'il en reste un peu, il est facile de l'enlever au moyen d'un peu de carbonate plombique. Quand il en reste une plus grande proportion, on précipite par l'acide sulfurique étendu, et l'on enlève ensuite l'acide en excès par du carbonate barytique. Pour obtenir maintenant un hypophosphite quelconque, on mélange la dissolution barytique avec le sulfate de la base voulue, de manière à précipiter exactement la baryte.

Le *sel potassique*, $\dot{\text{K}}\text{P}\text{H}^2$, se dépose en tables hexagones de la dissolution alcoolique bouillante et saturée. Ce sel est déliquescent, très soluble dans l'alcool faible, peu soluble dans l'alcool anhydre et insoluble dans l'éther. Il ne perd pas d'eau à 100°. A une température plus élevée, il dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le *sel ammonique*, $\dot{\text{A}}\text{m}\,\dot{\text{P}}\text{H}^2$, s'obtient comme le précédent, et cristallise en lames hexagones de sa dissolution dans l'alcool. Il est moins déliquescent que le sel potassique. A 100° il ne perd pas d'eau, et à 200° il fond sans perdre d'eau et se résout en un liquide limpide, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. A 240°, il se décompose, dégage très peu d'eau, et produit, comme les autres sels, du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable. M. *H. Rose*, qui a évaporé ce sel dans une cornue, avait trouvé qu'il perdait l'ammoniaque et que l'acide restait

dans la cornue, ce qui s'explique facilement au moyen de l'excès d'eau.

Le *sel strontique*, $\dot{\mathrm{Sr}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, a été préparé comme le sel barytique, et cristallise en verrues inaltérables à l'air.

Le *sel magnésique*, $\dot{\mathrm{Mg}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}+6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, cristallise en octaèdres réguliers, comme M. *Rose* l'avait signalé. A 100° il perd 5 atomes ou 34,08 pour 100 d'eau; à 180° il en perd encore 1, mais les deux autres ne peuvent pas en être chassés sans entraîner la destruction du sel.

Le *sel zincique*, $\dot{\mathrm{Zn}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, cristallise avec des proportions d'eau différentes dans deux différentes formes. Par l'évaporation spontanée on obtient des octaèdres, qui s'effleurissent si facilement, qu'on n'a pas pu en déterminer l'eau avec exactitude; cependant il paraît en contenir 6 atomes en sus des 2 atomes indiqués dans la formule. Par le refroidissement, on obtient de petits rhomboèdres inaltérables à l'air, et qui, à 100°, perdent 1 atome ou 10,7 pour 100 d'eau.

Le *sel ferreux*, $\dot{\mathrm{Fe}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, cristallise en octaèdres verts, qui s'effleurissent dans le vide et produisent une poudre blanche. A l'état humide il absorbe l'oxygène avec avidité. Il renferme, de même que les deux sels isomorphes précédents, 6 atomes d'eau qui peuvent en être chassés à 100°.

Le *sel cobaltique*, $\dot{\mathrm{Co}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, cristallise aussi en octaèdres et contient le même nombre d'atomes d'eau, savoir : 8 atomes, dont 6 sont chassés à 100°. Il est rouge.

Le *sel niccolique*, $\dot{\mathrm{Ni}}\,\bar{\mathrm{P}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, cristallise en octaèdres verts, renfermant aussi 6 at. d'eau, qui en sont chassés à 100°.

Le *sel cuivrique*, $\dot{\mathrm{Cu}}\,\bar{\mathrm{P}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{2}$, est très peu stable. A $+60°$ la dissolution se trouble déjà et dépose la combinaison apocryphe de cuivre et d'hydrogène (Rapport 1845, p. 102). Par l'évaporation dans le vide on peut cependant obtenir de petits cristaux bleus, qui se décomposent à 65° avec projection. Ils ne contiennent que les deux atomes d'eau indispensables.

Le *sel chromique*, $\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}\,\bar{\mathrm{P}}^{2}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^{4}$, est une masse verte, amorphe et fendillée, qui renferme de l'eau, qui peut en être chassée. Après avoir été chauffé à 200°, il est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

PHOSPHITES. — M. *Würtz* a aussi décrit, à cette occasion, quelques phosphites, dans le but de montrer que l'acide phosphoreux est composé d'un radical binaire $\bar{\mathrm{P}}\bar{\mathrm{H}}$, combiné avec 4 atomes d'oxygène $=\bar{\mathrm{P}}\bar{\mathrm{H}}+4\mathrm{O}$. Tout ce que nous avons dit à l'égard de l'acide hypophosphoreux, considéré comme $\bar{\mathrm{P}}\bar{\mathrm{H}}+3\mathrm{O}$, est encore applicable ici. M. *H. Rose* a fait observer, relativement à cette opinion de M. *Würtz*, sur la composition des phosphites, que l'on pourrait avec autant de raison envisager l'acide comme composé de $\bar{\mathrm{P}}\bar{\mathrm{H}}^{2}+\mathrm{O}^{5}$, parce que plusieurs phosphites neutres retiennent 2 atomes d'eau, qui ne peuvent pas être chassés sans entraîner la destruction du sel, tandis qu'un petit nombre seulement, les sels barytique, plombique, stanneux et manganeux ne retiennent que 1 atome d'eau, et qu'on

ne saurait envisager cette théorie comme exacte, car dans les sels qui retiennent 2 atomes d'eau, l'acide serait $\bar{P}H^2O^5$, et dans ceux qui n'en retiennent qu'un, il serait $\bar{P}HO^4$.

M. *Rose* a donné précédemment une description circonstanciée des phosphites (Rapport 1828, p. 145, éd. s.; Pogg., *Ann.* IX, 23), à laquelle nous ajouterons les nouveaux détails publiés par M. *Würtz*.

Le *triphosphite potassique*, $\dot{K}^2\ddot{\bar{P}}\dot{H}+2\dot{H}^3\ddot{\bar{P}}$, s'obtient en saturant 1 partie d'acide phosphoreux par du carbonate potassique et ajoutant ensuite 2 autres parties d'acide phosphoreux. Par l'évaporation dans le vide, il cristallise en longues lames enchevêtrées, formant une croûte ; il ne perd pas d'eau au-dessous de 200° et fond à cette température. M. *Würtz* attribue le faible dégagement d'eau qui a lieu à cette température, à ce que l'acide phosphoreux décompose le verre et se combine avec la potasse. A 250° le sel dégage de l'hydrogène phosphoré. Lorsqu'au sel neutre on ajoute une proportion d'acide phosphoreux moins considérable, l'on obtient le même sel acide cristallisé et une eau-mère sirupeuse qui est le sel neutre. Lorsqu'on fait le mélange dans les proportions indiquées plus haut, il cristallise jusqu'à la dernière goutte.

Le *phosphite sodique*, $\dot{N}a^2\ddot{\bar{P}}\dot{H}^{11}$, se dépose à l'état cristallin d'une dissolution évaporée à consistance sirupeuse dans le vide. Il renferme 10 atomes d'eau qui peuvent être chassés à 100°, et il s'effleurit dans le vide sur l'acide sulfurique. Le onzième atome persiste dans le sel, même à 300°.

Le *triphosphite sodique*, $\dot{N}a\ddot{\bar{P}}\dot{H}+2\dot{H}^3\ddot{\bar{P}}+\dot{H}$, s'obtient comme le sel potassique et cristallise dans le vide en prismes brillants, qui tombent en déliquescence à l'air. Il renferme 1 atome d'eau, 2,9 pour 100, de plus que le sel potassique et qui ne peut en être chassé qu'à 200°.

Le *phosphite ammonique*, $\dot{A}m^2\ddot{\bar{P}}\dot{H}+2\dot{H}$, s'obtient à l'état cristallisé, d'après la méthode indiquée par M. *Rose*. Il renferme 2 atomes d'eau libre qui, toutefois, ne peuvent être chassés qu'en entraînant de l'ammoniaque.

Le *biphosphite barytique*, $\dot{B}a\ddot{\bar{P}}\dot{H}^2$, se prépare en mélangeant l'acide phosphoreux avec de l'hydrate barytique, jusqu'à ce que le sel neutre commence à se précipiter. Par l'évaporation dans le vide on l'obtient en cristaux verruqueux insolubles dans l'alcool. Quand on fait bouillir la dissolution, le sel neutre se précipite et la liqueur retient un sel plus acide, qui n'a pas été examiné. A 100° il perd l'un des deux atomes d'eau et devient $\dot{B}a\ddot{\bar{P}}\dot{H}$.

Le *biphosphite calcique*, $\dot{C}a\ddot{\bar{P}}\dot{H}^2$, s'obtient en saturant l'acide par du carbonate calcique jusqu'à ce que l'effervescence s'arrête, filtrant et évaporant dans le vide. Il forme une croûte d'aiguilles confuses. L'alcool produit dans la dissolution de ce sel un précipité qui est le sel neutre, tandis que la liqueur retient un sel plus acide, qui n'a pas non plus été examiné. A 100° il perd, ainsi que le précédent, l'un des deux atomes d'eau.

Le *phosphite cuivrique*, $\dot{C}u^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} \overline{H} + 4\dot{\overline{H}}$, est un précipité floconneux bleu clair. On l'obtient en grains cristallins en versant de l'acide phosphoreux dans une dissolution d'acétate cuivrique.

Le *phosphite plombique basique* s'obtient en mélangeant du phosphite ammonique avec de l'acétate plombique basique. L'on n'a pas déterminé la quantité d'eau contenue dans ce sel basique, ce qui est assez étonnant, dans une recherche qui a pour but de prouver que les sels neutres renferment 1 atome d'eau sous la forme d'hydrogène et d'oxygène, et qui ne peut pas être remplacé par une base.

Phosphates. — M. *Rammelsberg* (1) a examiné les précipités que produit le phosphate sodique dans les sels de quelques bases. L'on sait que lorsqu'on verse un sel calcique dans du phosphate sodique, le précipité est un sel basique, tandis que le précipité est neutre quand on verse le phosphate sodique dans le chlorure calcique.

Cette différence n'a pas lieu avec les *sels barytiques*, qui donnent toujours un précipité neutre, $\dot{B}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}$, quel que soit l'ordre dans lequel on les mélange, chauds ou froids. Mais si avant la précipitation l'on ajoute de l'ammoniaque caustique, l'on obtient le sel $\dot{B}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}$.

Les *sels manganeux* produisent, dans les deux cas, $\dot{M}n^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 4\dot{\overline{H}}$.

Les *sels niccoliques*, de même, $\dot{N}i^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 7\dot{\overline{H}}$.

Les *sels cuivriques* donnent, au contraire, des précipités différents. Lorsqu'on verse du phosphate sodique dans une dissolution de sulfate cuivrique, jusqu'à ce qu'une partie de l'oxyde cuivrique soit précipitée, l'on obtient un précipité composé de $\dot{C}u^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 3\dot{\overline{H}}$. La dissolution filtrée est fort acide; elle produit ensuite avec le phosphate sodique un autre précipité composé de $\dot{C}u^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 2\dot{C}u^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 7\dot{\overline{H}}$, et qui a par conséquent la même composition que le sel calcique, qui se forme quand on verse du chlorure calcique dans du phosphate sodique.

Lorsqu'on précipite par du phosphate sodique l'oxyde cuivrique qui reste en dissolution dans la liqueur du dernier précipité, il se forme un sel acide composé de $\dot{C}u \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 2\dot{C}u^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 3\dot{\overline{H}}$.

Tous ces sels cuivriques sont solubles dans l'acide acétique, et sont décomposés par la potasse par la voie humide, cependant jamais assez complétement pour que toute la quantité d'acide phosphorique en soit extraite.

Dans le *sulfate chromique*, une dissolution de phosphate sodique produit un précipité floconneux vert, qui traverse facilement le filtre, et qui est composé de $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{Cr}} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 6\dot{\overline{H}}$.

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 383.

Mais lorsqu'on verse le phosphate sodique dans une dissolution d'alun de chrome, en ne précipitant que partiellement, il s'y forme un précipité volumineux, qui ne tarde pas à devenir grenu, cristallin et violet, et qui renferme $\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}+12\dot{\mathrm{H}}$.

Si l'on filtre la liqueur et qu'on achève de la précipiter par le phosphate sodique, on obtient un précipité semblable, qui n'offre pas par la suite d'aussi gros grains, et qui est d'une couleur plus pâle. Il contient 2 at. d'eau de moins que le précédent, $\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}+10\dot{\mathrm{H}}$.

M. *Domente* (1) a trouvé que le phosphate sodique produit dans les sels zinciques et cobaltiques un précipité qui est la combinaison basique. Si ces deux sels sont mélangés, le précipité renferme aussi un mélange des deux combinaisons basiques. Si c'est le sel cobaltique qui domine, le précipité est d'un beau bleu, et devient rouge quand on chasse l'eau; si, au contraire, le sel zincique est dominant, le précipité est rouge, et conserve cette couleur sous l'influence de la chaleur. Suivant le mélange des sels métalliques, on peut obtenir entre ces deux couleurs toutes les nuances intermédiaires.

MÉTAPHOSPHATES.— Dans le Rapport précédent, p. 71 et 125, il a été question d'une méthode pour préparer l'acide phosphorique pur, proposée par M. *Gregory*, et d'un sel magnésique qu'on obtient dans cette préparation. J'ai fait observer, à cette occasion, que cette méthode ne fournissait pas avec certitude un acide entièrement exempt de la soude que les os calcinés renferment, soit à l'état de chlorure sodique, soit à celui de carbonate sodique.

M. *Maddrell* (2) a examiné cette méthode et l'a trouvée applicable; mais le sel magnésique, qui ne se dissout pas quand on reprend l'acide fondu par l'eau, contient de la soude, et renferme, d'après son analyse, $3\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}+\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$, et l'acide qui se dissout contient encore une trace de ces bases.

Il a trouvé en outre que lorsqu'on dissout dans l'acide phosphorique une faible quantité d'un sulfate ou chlorure terreux ou métallique, et qu'après l'évaporation on maintient la dissolution un certain temps à 315° ou un peu au-dessus, il se forme un métaphosphate de la base ajoutée, qui ne se redissout pas quand on reprend l'acide par l'eau, et qui est aussi insoluble dans les autres acides.

M. *Jamieson* (3), d'après les conseils de M. *Liebig*, a préparé du métaphosphate sodique de la manière suivante : Il a chauffé au rouge un

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 259.
(2) Chemical Gazette, n° 101, p. 26.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 350.

mélange intime de phosphate sodique et de sel ammoniac, épuisé la masse avec de l'alcool bouillant, pour en extraire le chlorure sodique, et a ensuite fondu le résidu insoluble, qui a produit un beau verre transparent et *déliquescent à l'air*. Les compatriotes de M. *Jamieson* appelleraient cela *a blunder*. C'était simplement du biphosphate sodique ordinaire. Le métaphosphate sodique est insoluble dans l'eau et dans les acides tant qu'il n'est pas converti en phosphate ordinaire. Le sel ammoniac et le phosphate sodique produisent le phosphate ammonico-sodique ordinaire, et lorsqu'on chauffe ce sel double au rouge, il laisse pour résidu du biphosphate sodique, ainsi que tout le monde le sait ; à moins que la chaleur n'ait été assez forte ou suffisamment prolongée pour le rendre anhydre.

CHROMATES DOUBLES. — M. *Schweitzer* a décrit quelques chromates doubles qui se forment quand on sature du bichromate potassique par d'autres corps.

Le *sel double avec la chaux* s'obtient en saturant une dissolution de bichromate par du lait de chaux, filtrant et faisant passer dans la liqueur un courant de gaz acide carbonique pour enlever la chaux qui pourrait s'y trouver en excès. Par l'évaporation spontanée, le sel double cristallise en petites aiguilles jaunes, brillantes, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et qui sont composées de $\dot{K}\dddot{Cr} + \dot{Ca}\dddot{Cr} + \dot{H}$. Le sel anhydre est d'un jaune rouge, peut être fondu sans se décomposer, et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Lorsqu'on évapore la dissolution de ce sel à une température élevée, il se décompose partiellement, et l'on obtient des mélanges, en proportions variables, de chromate calcique avec le sel double. L'un de ces sels était $\dot{K}\dddot{Cr} + 4\dot{Ca}\dddot{Cr} + 2\dot{H}$.

Le *sel double avec la magnésie* a été préparé en saturant le sel acide par du carbonate magnésique, et évaporant. Il se dépose en cristaux jaunes qui ressemblent beaucoup au gypse et renferment $\dot{K}\dddot{Cr} + \dot{Mg}\dddot{Cr} + 2\dot{H}$. Il se dissout dans 28,2 p. d'eau à 20° et dans 34 p. d'eau à 60°. Quand on le chauffe au rouge, il dégage de l'oxygène, et se convertit en une masse brune, d'où l'eau extrait $\dot{K}\dddot{Cr}$, et l'acide sulfurique de la magnésie. Après les lavages avec l'acide sulfurique, il a trouvé la masse brune composée de $\dot{Mg}\dddot{\overline{Cr}}$; mais il est probable qu'un atome d'oxygène lui a échappé, que ce résidu était $\dot{Mg}\ddot{Cr}^2$, et qu'avant le traitement par l'acide sulfurique il était $\dot{Mg}\ddot{Cr}$.

L'acide arsénieux a produit dans la dissolution de bichromate potassique, un précipité gélatineux vert, qui, après avoir été exprimé et lavé, était composé de $2\dot{K}^2\ddot{\overline{As}} + \dddot{\overline{Cr}}^3\ddot{\overline{As}} + 10\dot{H}$. Il est difficile de comprendre comment M. *Schweitzer* peut supposer que ce précipité renferme 3 at. de bi-arséniate potassique et 1 at. de $\dot{K}\dddot{\overline{Cr}}^3$.

Quand on fait passer un courant de gaz oxyde nitrique dans une dissolution de bichromate potassique, il se convertit en acide nitrique aux dépens de l'acide chromique, et précipite de l'acide chromique brun $\ddot{C}r$.

TUNGSTATES. — M. *Margueritte* (1) a trouvé que l'acide tungstique partage avec l'acide borique la propriété de pouvoir former avec les bases les sels acides, qui peuvent contenir 2, 3, 4, 5 et 6 atomes d'acide. Lorsque les bases qui produisent des sels solubles avec l'acide tungstique sont saturées, on fait bouillir la dissolution avec un excès d'acide tungstique hydraté tant qu'il s'en dissout. La liqueur saturée dépose par le refroidissement un peu d'acide hydraté (ou plutôt un sel contenant une plus forte proportion d'acide) et une nouvelle quantité, mais très minime, pendant l'évaporation. Ces sels, avec les bases alcalines, ont une réaction acide très prononcée, et jouissent souvent d'une plus grande solubilité que le sel neutre. Quand on verse un acide plus fort dans la dissolution des sels qui renferment une forte proportion d'acide tungstique, ce dernier n'en est pas précipité, bien que cela ait lieu avec les sels neutres. Il a trouvé, en revanche, que le carbonate potassique en précipite de l'acide tungstique hydraté; cette observation mérite d'être étudiée de plus près et confirmée par de nouvelles expériences. Tous ces sels sont des combinaisons du sel neutre avec de l'acide tungstique hydraté; ils renferment en outre souvent de l'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent sous l'influence d'une douce chaleur; mais l'eau basique de l'acide y persiste encore à 220°. Lorsqu'on en chasse cette eau, à une température supérieure, le sel devient jaune et insoluble dans l'eau. Il n'a toutefois point été mentionné si le sel intégral est insoluble, ou bien s'il se dissout un sel neutre ou un sel moins acide. On obtient les sels acides des bases peu solubles, par la double décomposition des sels acides à bases alcalines. En saturant l'acide en excès par une autre base, on obtient des sels doubles.

M. *Margueritte* a trouvé que la meilleure manière d'analyser ces sels est de les arroser avec de l'acide sulfurique, d'évaporer jusqu'à ce qu'il se forme du bisulfate, qu'on dissout dans l'eau; de laver l'acide tungstique anhydre, qui constitue le résidu insoluble, avec du sel ammoniac, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus le chlorure barytique, de chauffer l'acide pour chasser le sel ammoniac, de l'humecter ensuite avec un peu d'acide nitrique et de le chauffer au rouge. Une lame de zinc plongée dans une dissolution acide et dans les eaux de lavage n'accuse pas trace de tungstène, dont la présence aurait été indiquée par une teinte bleue.

Il a analysé un sel potassique en cristaux prismatiques, qui contenaient 5 at. $\dddot{W}$ et 8 at. d'eau.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 475.

Un sel sodique, avec 2 d'acide et 4 1/2 (?) at. d'eau, cristallise en lamelles; un autre, avec 4 at. d'acide et 3 at. d'eau, cristallise en tables.

Un sel ammonique, avec 3 at. d'acide et 5 at. d'eau, cristallise en octaèdres fusibles au-dessous de 100°; un autre, avec 6 at. d'acide et 6 at. d'eau, cristallise en lames; enfin il a encore décrit un sel double avec la potasse et l'ammoniaque, dont chaque sel contient 2 at. d'acide et 3 at. (en somme 6 at.) d'eau.

Osman-osmates. – J'ai déjà dit plus haut que MM. *Fritzsche* et *Struve* (1) ont découvert un nouvel acide osmique copulé, dont la copule est du nitrure osmique, $= \dddot{\mathrm{Os}} + \mathrm{Os}\overline{\mathrm{N}}$. Cet acide se forme lorsqu'on mélange un osmate, avec excès de base, avec de l'ammoniaque caustique; l'ammoniaque est détruite par l'acide osmique, qui en oxyde l'hydrogène, de manière qu'il ne reste que le nitrogène dont l'osmium s'empare. L'acide renferme 1 atome d'oxygène de plus qu'il n'est nécessaire pour que 2 at. d'acide produisent 1 at. de $\dddot{\mathrm{Os}} + \mathrm{Os}\overline{\mathrm{N}}$. Ce que devient cet atome d'oxygène n'a pas été déterminé. D'après cela, il faut, ou bien qu'il existe un acide composé de 2 at. d'osmium et de 7 at. d'oxygène, ou bien qu'il se dégage un peu de gaz nitrogène, dont on n'a cependant pas aperçu la moindre trace. Ce point reste encore à éclaircir. En attendant, l'analyse des sels semble prouver avec assez de certitude que l'acide ne renferme pas d'hydrogène, et que le nitrure est $\mathrm{Os}\overline{\mathrm{N}}$.

Ces sels se décomposent avec détonation sous l'influence de la chaleur et par le choc, à l'exception du sel mercureux, qui se laisse sublimer en perdant une faible portion d'acide osmique. Ils sont cristallisables et se dissolvent plus ou moins facilement dans l'eau. On peut mettre l'acide en liberté en décomposant le sel barytique par de l'acide sulfurique, ou le sel argentique par de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient ainsi une dissolution jaune; mais elle est peu stable, et ne supporte pas la concentration sans dégager du gaz et donner lieu à un précipité brun. L'acide décompose les carbonates avec effervescence. Le zinc s'y dissout avec un faible dégagement de gaz, mais l'acide ne tarde pas à se décomposer et à déposer un précipité brun.

Lorsqu'on calcine les sels avec un mélange d'hydrate potassique et de charbon de sucre, ils ne produisent pas d'ammoniaque, parce que le nitrure osmique se détruit très probablement à une température inférieure à celle que le carbone exige pour décomposer l'eau de l'hydrate. Le nitrogène a été déterminé, pour cette raison, à l'état de gaz.

Le *sel potassique*, $\dot{\mathrm{K}}\,\dddot{\mathrm{Os}} + \mathrm{Os}\overline{\mathrm{N}}$, s'obtient en ajoutant de l'acide osmique à un mélange chaud d'hydrate potassique et d'ammoniaque, ou

(1) Mémoire lu à l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg le 27 novembre 1846.

bien en versant de l'ammoniaque dans une dissolution chaude d'osmate potassique avec excès de base. Si la dissolution est suffisamment concentrée, le sel se dépose, pendant le refroidissement, en grains jaune-citron; si elle est trop diluée pour cela, on l'évapore à une douce chaleur. Lorsqu'on redissout ces grains dans l'eau froide jusqu'à saturation, on obtient par l'évaporation spontanée des cristaux d'une ligne de longueur, qui sont des cuboctaèdres allongés, et qui ont ordinairement une teinte brune due à un commencement d'altération. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation. Ce sel ne se décompose pas à 180°; mais, à une température supérieure, il devient plus foncé et se décompose ensuite avec explosion.

Il n'est pas très soluble dans l'eau, un peu moins dans l'alcool, sans en être décomposé, et insoluble dans l'éther. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Potasse. . . .	16,126	1	16,137
Osmium . . .	67,900	2	68,105
Nitrogène. . .	4,820	2	4,797
Oxygène. . .	11,154	4	10,961

Le *sel sodique* peut être préparé comme le sel potassique; mais la meilleure manière est de broyer le sel argentique avec du chlorure sodique, jusqu'à ce que le sel argentique devienne blanc. On évapore ensuite la dissolution dans l'exsiccateur. La dissolution prend d'abord une consistance sirupeuse, puis elle se fige en offrant de grands prismes qui renferment de l'eau de cristallisation dans laquelle ils fondent sous l'influence d'une douce chaleur, et qu'ils perdent plus tard sans que le sel se décompose. Ce sel est très soluble dans l'eau et se dissout mieux dans l'alcool que le sel potassique.

Le *sel ammonique* se décompose trop rapidement lorsqu'on le prépare directement au moyen de l'acide osmique et de l'ammoniaque. Il vaut mieux broyer dans l'eau le sel argentique avec du sel ammoniac, filtrer et évaporer dans l'exsiccateur. On obtient ainsi de grands cristaux anhydres et isomorphes avec le sel potassique, qui détonnent à 125°, et sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'éther ne précipite pas le sel de la dissolution alcoolique, qui peut en outre être portée à l'ébullition sans se décomposer.

Le *sel barytique* s'obtient le plus facilement au moyen du sel argentique et du chlorure barytique. Il cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, de quelques lignes de longueur, qui détonnent à 150°, et sont très solubles dans l'eau. Ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Baryte. . . .	23,88	1	23,789
Osmium . . .	61,07	2	61,89
Nitrogène. . .	4,269	2	4,360
Oxygène. . .	10,836	4	9,961

Le *sel zincique* est très soluble et n'a pas pu être obtenu à l'état solide. Il se combine avec 2 équivalents d'ammoniaque pour former un sel insoluble. C'est cette combinaison qui se précipite lorsqu'on verse de l'acide osmique dans une dissolution d'oxyde zincique dans l'ammoniaque. Le précipité est une poudre jaune pâle, qui se rassemble assez vite et qu'on peut faire sécher à l'air après l'avoir lavée avec de l'ammoniaque. Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais elle en est décomposée, surtout sous l'influence de l'ébullition : l'un des équivalents d'ammoniaque et l'oxyde zincique s'en séparent, et la liqueur renferme de l'osman-osmate ammonique. Ce sel détonne à 150°.

Le *sel plombique* ne se précipite pas dans une dissolution du sel potassique qu'on mélange avec du nitrate plombique ; mais il s'y forme à la longue des cristaux qui s'altèrent facilement. Le nitrate plombique produit au contraire, dans la dissolution du sel sodique ou ammonique, un précipité cristallin jaune, qui brunit à la surface pendant le lavage, et qui paraît renfermer 2 atomes d'oxyde plombique sur 1 atome d'acide.

L'acétate plombique produit dans le sel potassique un précipité jaune sale et amorphe, qui ne tarde pas à mettre de l'acide osmique en liberté, et devient rouge-pourpre. Les acides dissolvent ce sel rouge, et l'ammoniaque paraît le précipiter de cette dissolution sans altération.

Le chlorure plombique en dissolution produit dans le sel sodique ou ammonique un précipité cristallin jaune $= PbCl + Pb\dddot{O}s + OsN$.

Le *sel mercureux* est un précipité jaune et cristallin qu'on obtient par double décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique, et se décompose par les chlorures comme le sel argentique. Il ne détonne pas, mais sublime lentement, même lorsqu'on le chauffe rapidement, et exhale une forte odeur d'acide osmique.

Le *sel mercurique* s'obtient en broyant le sel argentique avec du chlorure mercurique et de l'eau, et se dépose en cristaux prismatiques dans la dissolution filtrée ; toutefois la dissolution et les cristaux ne tardent pas à noircir.

Lorsqu'on mélange le sel potassique avec une dissolution de chlorure mercurique, et qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité cristallin qui paraît être une combinaison du sel mercurique avec de l'ammoniaque ; mais elle a aussi peu de stabilité, noircit rapidement et se détruit.

Le *sel argentique* se prépare en dissolvant de l'acide osmique dans une

dissolution ammoniacale d'un sel argentique, et saturant l'ammoniaque en excès par un petit excès d'acide nitrique, ou bien, plus simplement, en précipitant le sel potassique par du nitrate argentique. Il constitue une poudre jaune cristalline, qu'on peut dessécher dans le vide sur de l'acide sulfurique et dans l'obscurité. Il noircit à la lumière et même, à la longue, dans l'obscurité, en répandant l'odeur de l'acide osmique. Il détonne fortement, soit à 80°, soit sous le marteau, soit lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré sur le sel sec. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide nitrique, mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque. Par l'évaporation spontanée de cette dissolution, on obtient une combinaison de ce sel avec de l'ammoniaque. L'acide nitrique le décompose avec le concours de la chaleur; l'acide devient brun d'abord, puis il se décolore en développant de l'acide osmique.

DÉCOMPOSITION DES CYANURES PAR LA DISTILLATION SÈCHE. — M. *Rammelsberg* (1) a publié un aperçu de ses expériences sur la distillation sèche des combinaisons du cyanogène. Il a trouvé que le cyanure ferroso-potassique laisse un résidu de cyanure potassique et de FeC^2.

Le *bleu de Prusse*, qu'il a préparé au moyen de chlorure ferrique et de cyanure ferroso-potassique, ne laisse pas Fe^2C^3, comme je l'avais cru, d'après mes expériences; mais le résidu renferme 14 p. 100 de carbone et autant de nitrogène, et est composé de carbure de fer et de paracyanure de fer. Il s'agirait de savoir encore s'il a tenu compte du cyanure potassique, qui se trouve dans le bleu de Prusse préparé par l'une de ces deux méthodes, et qui reste inaltéré dans la cornue après la calcination.

Le *cyanure ferroso-hydrique* laisse un mélange de carbure de fer et de paracyanure de fer.

Le *cyanure ferroso-calcique* donne du carbure de fer et du cyanure calcique.

Les *cyanures doubles avec le zinc*, *le plomb et le cuivre* laissent tous des mélanges de carbure et de paracyanure métallique.

Le *cyanure zincique* ne se décompose qu'à une température fort élevée, et sublimé partiellement, mais en quantité minime. Le résidu est $Zn + pCy$, et ne produit pas d'acide cyanhydrique avec les acides.

Le *cyanure niccolique* et le *cyanure cobaltique* se décomposent en produisant une lumière vive; 5/6 du nitrogène se dégagent à l'état de gaz, et le résidu est un mélange de carbure et de paracyanure métallique.

Le *cyanure cuivreux* fond sans se décomposer; mais, à une température plus élevée, il se convertit en un mélange de carbure et de paracyanure.

(1) Archiv der Pharm., XLVIII, 151.

Le *cyanure argenteux* laisse $Ag^2p\text{Cy}$, ainsi que M. *Thaulow* l'avait signalé.

M. *Rammelsberg* croit que la modification gazeuse particulière du cyanogène qui doit se produire dans cette opération, d'après les données de M. *Thaulow*, est une erreur d'observation.

Iodure potassique. — Une des méthodes qui ont été recommandées pour la préparation de l'iodure potassique consiste à faire dissoudre du zinc dans un mélange d'eau et d'iode, et à précipiter ensuite l'oxyde zincique par le carbonate potassique et l'ébullition. M. *Eder* (1) a fait observer que lorsqu'on exécute cette opération sur une grande échelle, si on ne refroidit pas la masse, elle s'échauffe parfois jusqu'à l'ébullition, et qu'il se dégage de l'hydrogène en vertu de la réaction de l'iodure zincique neutre sur le zinc pour former de l'iodure zincique basique, qui se précipite et qui occasionnerait une perte d'iode. On peut éviter cette perte en faisant bouillir au préalable l'iodure zincique basique avec une portion du carbonate potassique avec lequel on se propose de précipiter la dissolution, et en employant ensuite la dissolution filtrée à la précipitation.

Formiate potassique et sodique. — M. *Bineau* (2) a trouvé que lorsqu'on dissout du formiate potassique neutre dans une dissolution chaude et concentrée d'acide formique, il se dépose pendant le refroidissement des aiguilles de *biformiate potassique*. Ce sel est sans odeur ; il a une saveur acide très prononcée, tombe rapidement en déliquescence à l'air et se dissout facilement dans l'eau, l'acide formique et l'alcool.

Par l'évaporation de la dissolution aqueuse, on obtient de nouveau le sel neutre, de sorte qu'il paraît qu'une certaine quantité d'acide libre dans la liqueur est nécessaire pour sa formation.

Le *biformiate sodique* s'obtient de la même manière, mais en cristaux confus, qui sont encore plus déliquescents que le sel potassique. De même que le précédent, il ne peut pas être obtenu par l'évaporation de la dissolution aqueuse.

Dithyonite sodique. — M. *Anthon* (3) a indiqué une méthode simple pour préparer le dithyonite sodique. On se procure d'abord du sulfure sodique en chauffant un mélange de sulfate sodique avec un excès de charbon à une chaleur assez douce pour que la masse ne fonde pas. Après le refroidissement on introduit la masse charbonneuse et pulvérulente dans une éprouvette et l'on fait arriver au fond de l'éprouvette un courant de gaz acide sulfureux, qui est immmédiatement absorbé avec production de chaleur. Dès que l'acide sulfureux s'échappe sans être absorbé, on dissout

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 18.
(2) L'Institut, n° 665, p. 326.
(3) Buchner's Rep. 2e Reihe, XLII, 20.

la masse dans l'eau chaude, on filtre et on abandonne la dissolution à la cristallisation.

NITRITE AMMONIQUE. — M. *Millon* (1) a observé qu'une dissolution de nitrite ammonique qui renferme une faible quantité d'ammoniaque libre, peut être maintenue à 100° sans dégager de nitrogène, mais que si elle contient une trace d'acide libre, la décomposition est tumultueuse. En se fondant sur cette observation, il a indiqué la méthode suivante pour préparer ce sel à l'état cristallisé. Il fait passer dans de l'ammoniaque caustique, qu'il refroidit extérieurement, les vapeurs que dégage du nitrate plombique, chauffé dans une cornue. Il évapore ensuite la liqueur ammoniacale dans un exsiccateur sur de la chaux vive, de sorte que l'ammoniaque libre, qui reste à l'état gazeux dans l'exsiccateur, empêche le sel de se décomposer.

FLUORURE CALCIQUE. — M. *Wilson* (2) a attiré l'attention sur la solubilité du fluorure calcique dans l'eau. Le spath fluor, réduit en poudre fine, qu'on fait bouillir dans l'eau, s'y dissout en quantité appréciable; mais il n'a pas déterminé la proportion du sel dissous à l'eau. Le spath fluor se dissout beaucoup plus lentement dans l'eau froide. Cette solubilité est assez grande pour qu'on ne puisse pas utiliser le fluorure calcique pour déterminer le fluor dans des analyses, parce que la quantité entraînée par les lavages est trop considérable. Le fluorure barytique conviendrait beaucoup mieux pour ce but, attendu qu'il est tellement moins soluble, qu'une dissolution de fluorure calcique dans l'eau pure est précipitée par le chlorure barytique et que ce précipité exige une proportion considérable d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique pour se dissoudre.

Cette solubilité explique facilement la présence du fluorure calcique dans des os fossiles, dans des sources et dans l'eau de puits. M. *Wilson* a trouvé du fluorure calcique dans de l'eau de puits, à Édimbourg, et dans l'eau-mère après la cristallisation du sel dans l'eau de mer, qui, par conséquent, renferme du fluorure calcique. Il a en outre constaté l'observation que j'ai faite en 1806 et qui, depuis, a été si souvent contestée, savoir que l'urine de l'homme contient du fluorure calcique.

SULFATE CALCIQUE.—M. *Anthon* (3) a comparé la solubilité du sulfate calcique dans l'eau et dans une dissolution saturée de chlorure sodique. Il a trouvé que 1 partie de sulfate calcique (non compris l'eau de cristallisation) exige 438 parties d'eau pure pour se dissoudre, tandis qu'une dissolution saturée de chlorure sodique, dans laquelle il va sans dire qu'un échange d'éléments a lieu jusqu'à un certain point, n'en exige que 122 parties.

(1) Revue ind. et scientif., XXIV, 399.
(2) Chemical Gazette, n° 185, p. 83.
(3) Buchner's Rep. 2e R., XLI, 368.

COMBINAISON D'ACIDE SULFUREUX AVEC L'OXYDE NITRIQUE ET LA CHAUX. — M. *Anthon* (1) a fait passer simultanément dans un flacon refroidi à —4°, du gaz oxyde nitrique sec, et de l'acide sulfureux jusqu'à ce que tout l'air atmosphérique en fût chassé, puis il y a introduit un morceau d'hydrate calcique sec en continuant le développement de gaz pendant trois quarts d'heure, après quoi il a bouché le flacon et l'a laissé vingt-quatre heures à la même température. En rouvrant le flacon, le gaz est devenu jaune, ce qui prouve que l'oxyde nitrique était en excès.

L'hydrate calcique qui y avait été introduit était devenu grenu, incolore, sans saveur alcaline, mais il avait une saveur toute particulière. L'eau en dissolvait une grande partie et laissait un résidu insoluble de sulfite calcique. D'après les essais qui ont été faits, la partie dissoute renfermait de la chaux, de l'acide sulfureux et de l'oxyde nitrique et constitue par conséquent une combinaison d'un nouveau genre. Il paraît qu'on n'a pas essayé de l'obtenir à l'état cristallisé.

MÉSOXALATE CALCIQUE ET BARYTIQUE. — MM. *L. Svanberg* et *Kolmodin* (2) ont analysé deux mésoxalates terreux, savoir :

Le *sel barytique*, $\dot{Ba}C^3O^4$, cristallise en lamelles et devient anhydre à 90°. L'analyse de ce sel par la combustion a pleinement confirmé que l'acide ne renferme pas d'hydrogène. Il commence à se décomposer à 100°, mais la décomposition ne devient pas complète à cette température.

Le *sel calcique*, $\dot{Ca}C^3O^4+2\dot{H}$, est beaucoup plus soluble que le précédent, et cristallise en tables minces. Après la dessiccation à 90°, il conserve ces 2 atomes d'eau, dont il perd l'un à 140°. A une température supérieure, il s'altère, s'agglutine et semble éprouver un commencement de fusion.

CARBONATE ALUMINIQUE. — M. *Bley* (3) a examiné les précipités que produisent les carbonates alcalins dans une dissolution d'alun ou de sulfate aluminique, et a trouvé qu'on peut obtenir une combinaison basique d'alumine, d'acide carbonique et d'eau, qui ne renferme point de carbonate alcalin, mais dans laquelle la proportion d'acide carbonique n'est pas toujours la même. Pour préparer ce carbonate aluminique, on verse un léger excès de carbonate alcalin dans une dissolution du sel aluminique, et on lave le précipité. Dans un grand nombre de précipités qu'il a analysés, la quantité d'alumine variait entre 45,4 à 45,9 pour 100, et l'acide carbonique entre 5,27 et 11,39 pour 100 ; le reste était de l'eau.

Cette observation mérite d'être mieux étudiée, car jusqu'à présent nous avions considéré, et peut-être à tort, que l'alumine qui se dissout dans les acides avec effervescence, due à l'acide carbonique, renfermait du car-

(1) Buchner's Rep. 2e R., XLI, 19.
(2) Œfversigt af K. V. Ak. Fœrh., [illegible] p. 113.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXIX.

bonate alcalin, avec lequel elle produit des combinaisons insolubles, ainsi que M. *Bley* lui-même l'a signalé.

M. *Bley* s'est donné, du reste, beaucoup de peine pour examiner les précipités que produisent des quantités variables d'ammoniaque et de carbonates alcalins dans des dissolutions d'alun, et n'a jamais obtenu que des mélanges qui ne conduisaient à aucune proportion définie. On ne peut guère mettre en doute que le résultat auquel il est arrivé ne soit exact ; mais des recherches de ce genre ne doivent pas être faites au hasard, comme il paraît que cela a eu lieu ici. Il est évident que lorsqu'on a affaire avec un sel dont la base peut s'unir à l'acide dans une foule de proportions, ainsi que cela arrive avec l'alumine et l'acide sulfurique, dont les sels basiques peuvent en outre donner des combinaisons insolubles avec le sulfate potassique, il faut se placer dans les conditions convenables pour n'obtenir à la fois que l'une des combinaisons possibles ; car dès que l'on s'écarte de ces conditions, qui ne peuvent être établies que par l'expérience, on doit nécessairement produire en même temps la combinaison suivante et n'obtenir que des mélanges comme cela a eu lieu.

Phosphate aluminique.—M. *Wittstein* (1) a analysé le phosphate aluminique basique et l'a trouvé composé de $\overset{...}{Al}\,\overset{.....}{P}+8\dot{H}$ conformément à l'analyse de M. *Rammelsberg*.

Après une digestion de vingt-quatre heures dans l'ammoniaque caustique et la calcination, il l'a trouvé composé de $\overset{...}{Al}^2\overset{.....}{P}$. L'ammoniaque n'avait point dissous d'alumine. Mais en lavant ce sel avec de l'eau, sans le calciner préalablement, il cédait continuellement de l'acide phosphorique ; toutefois cette opération n'a pas été poursuivie jusqu'à ce que la perte d'acide phosphorique s'arrêtât ; de sorte que le sel basique, qui ne perdrait plus d'acide, est encore inconnu. On arriverait peut-être plus vite au but en le faisant bouillir successivement avec de nouvelles portions d'eau. $\overset{...}{Al}\,\overset{.....}{P}+8\dot{H}$ n'est pas insoluble dans l'acide acétique, comme on l'avait cru. Une once d'acide acétique de 1,045 D. en a dissous 1 2/3 de grains pendant une digestion de trois jours. M. *Wittstein* a montré que d'après la méthode de MM. *Will* et *Fresenius*, pour l'analyse des cendres des végétaux, l'alumine disparaît complétement ; il a analysé lui-même la cendre de plusieurs espèces d'arbrisseaux de jardin, et a trouvé que la potasse extrait du phosphate ferrique des quantités appréciables d'alumine.

Iodure ferreux. — Depuis que l'usage de l'iodure ferreux, comme remède intérieur, s'est introduit, la préparation et la conservation de cette substance a rencontré de telles difficultés, que c'est à peine si une seule préparation possède la composition voulue. Pour éviter cet inconvénient,

(1) Buchner's Rep. 2e R. LXIV, 332.

M. *Calloud* (1) propose de le préparer, chaque fois qu'on le demande, en décomposant 1 at. de sulfate ferreux par 1 at. d'iodure potassique, purs tous les deux, c'est-à-dire le premier exempt de sel ferrique, et le second de potasse en excès. En broyant 3 p. de sulfate ferreux cristallisé avec 4 p. d'iodure potassique sec, on arrive assez près du résultat voulu, et le sulfate potassique qui s'y trouve mélangé n'a aucune influence.

COMBINAISONS DE CYANURE FERREUX ET DE CYANURE FERRIQUE. — L'on a publié plusieurs travaux sur les cyanures de fer. Celui de M. *Williamson* (2), qui a été exécuté sous la direction de M. *Liebig*, est le plus important.

M. *Williamson* a analysé le précipité blanc qui se forme dans un mélange de cyanure ferroso-potassique sec et d'acide sulfurique pendant la distillation de l'acide cyanhydrique, et auquel on avait attribué des compositions qui différaient les unes des autres. Il a confirmé les analyses de M. *Everitt* et de M. *Mitscherlich*, et l'a trouvé composé de K-Cy + 2Fe-Cy. Ce sel est par conséquent aussi un cyanure ferroso-potassique, mais il renferme 4 fois plus de cyanure ferreux que le sel jaune ordinaire. Nous devrons nécessairement faire un choix de dénomination pour désigner les proportions de ces deux sels. Celle qu'emploie M. *Williamson* est inadmissible : il appelle le cyanure jaune, conformément à l'usage de Giessen, ferrocyaneisenkalium et l'autre ferrocyankalium. Ce choix de noms, dans lequel on désigne une partie du fer par le mot latin et l'autre par le mot allemand ne laisse pas que d'être assez barbare, et n'est nullement justifié par l'idée inexacte de supposer qu'une partie du fer fait partie de l'acide, et que l'autre joue le rôle de base.

La combinaison K-Cy + 2Fe-Cy s'oxyde rapidement à l'air et devient bleue, en donnant naissance à du cyanure ferrique et à de l'oxyde ferrique, qui se dissout si l'oxydation s'effectue sous un acide, mais la réaction est lente. Pour accélérer l'opération, M. *Williamson* chauffe la combinaison dans de l'acide nitrique pur, étendu de 20 p. d'eau; dès que le dégagement de gaz commence, il retire le vase du feu et abandonne la dissolution à elle-même. On s'assure que l'opération est terminée en décomposant la combinaison bleue par de l'hydrate potassique, qui doit en séparer de l'oxyde ferrique exempt d'oxyde ferreux. Si l'on obtient de l'oxyde ferreux, il faut recommencer le traitement par l'acide nitrique; mais si la dissolution renferme du cyanure ferrico-potassique, c'est une preuve que l'opération a été poussée trop loin. Quand l'opération a été terminée au point convenable, l'acide nitrique n'a enlevé que la moitié du potassium, dont le cyanogène s'est combiné avec le fer, et la nouvelle combinaison renferme

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 496.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 225.

$K + 4Fe + 6\not{C}y + 4\dot{\not{H}}$, que l'on peut grouper par la formule $(KCy + Fe\not{C}y) + (Fe\not{C}y + \not{Fe}\not{C}y^3) + 4\dot{\not{H}}$, ou bien $(3K\not{C}y + \not{Fe}\not{C}y^3) + 2(3Fe\not{C}y + \not{Fe}\not{C}y^3) + 12\dot{\not{H}}$. Nous apprendrons plus bas à connaître la combinaison $3Fe\not{C}y + \not{Fe}\not{C}y^3$. Lorsqu'on traite cette combinaison par la potasse, il s'en sépare de l'oxyde ferrique, et la majeure partie se dissout sous la forme de cyanure ferroso-potassique.

Si l'on continue à traiter la combinaison bleue par l'acide nitrique, elle devient verte et plus riche en cyanogène; mais elle renferme encore du cyanure potassique, bien que la quantité en soit si petite, qu'il ne paraît pas être un élément essentiel (1 at. de potassium sur 24 at. de fer). Les analyses ont donné d'une manière approchée $5Fe + 7\not{C}y + 5\dot{\not{H}}$, qu'on peut grouper par la formule $Fe\not{C}y + 2\not{Fe}\not{C}y^3 + 5\dot{\not{H}}$, c'est-à-dire sur 1 at. de cyanure ferreux, elle contient deux fois plus de cyanure ferrique que la combinaison verte que M. *Pelouze* a obtenue en décomposant le cyanure jaune par un excès de chlore et avec le concours de la chaleur.

Cette combinaison perd du cyanogène sous l'influence de la lumière, et devient verte. La potasse en sépare de l'hydrate ferrique, et donne naissance à un mélange de cyanure jaune et de cyanure rouge.

M. *Turnbull* a introduit en Angleterre un procédé de teinture en bleu, qui consiste à employer du cyanure rouge et du sulfate ferreux. La combinaison bleue qui se forme, possède une nuance bleu-violacé très estimée, et qu'on appelle *Turnbulls blue.*

M. *Williamson* a préparé et analysé ce précipité par le cyanure rouge et y a trouvé 1 at. de potassium sur 9,3 at. de fer. Pour l'obtenir exempt de potassium, il l'a précipité dans du chlorure ferreux, et l'a fait digérer longtemps dans un excès de ce dernier. Le produit renfermait encore une trace de potassium après cette opération; mais les éléments essentiels étaient $5Fe + 6\not{C}y$, c'est-à-dire $3Fe\not{C}y + \not{Fe}\not{C}y^3$, qui est un cyanure ferrico-ferreux proportionnel au cyanure ferrico-potassique. Dans cette combinaison, le cyanure ferreux n'est combiné qu'avec moitié moins de cyanure ferrique que dans le bleu de Prusse ordinaire.

Il avait espéré pouvoir préparer du bleu de Prusse exempt de cyanure potassique, en le faisant digérer avec du chlorure ferrique, mais il n'a pas réussi, et a confirmé l'expérience antérieure, que le bleu de Prusse exempt de potassium ne peut s'obtenir qu'en employant du cyanure ferroso-hydrique pour précipiter le sel ferrique. Le bleu de Prusse qu'il a obtenu de cette manière l'a conduit, par l'analyse, à $3Fe\not{C}y + 2\not{Fe}\not{C}y^3 + 20\dot{\not{H}}$.

Quand on mélange du cyanure ferrico-potassique avec de l'acide sulfurique, il s'y forme un précipité vert qui contient du cyanure potassique, qu'on peut enlever presque complétement en faisant bouillir longtemps le précipité dans de l'acide sulfurique en excès. La combinaison est bleue,

ne renferme que 1 at. de potassium sur 60 at. de fer, et a la même composition que le bleu de Turnbull, $3Fe\mathrm{Cy} + \overline{Fe}\mathrm{Cy}^3 + 13\dot{\overline{H}}$.

Je dois ajouter que les formules que j'ai données ici, pour aider à saisir plus facilement le mode de groupement des corps analysés, ne sont point celles de l'auteur, qui se livre aux idées et aux formules obscures de l'école de Giessen. Ce travail intéressant exige, sous ce rapport, une attention très soutenue pour être bien compris.

COMBINAISON DE BLEU DE PRUSSE ET D'AMMONIAQUE.—M. *Monthiers* (1) a décrit une combinaison de bleu de Prusse et d'ammoniaque, qu'il prépare de la manière suivante : Il sature de l'acide chlorhydrique pur par du fer, mélange le chlorure ferreux avec de l'ammoniaque en excès, filtre et recueille la liqueur dans une dissolution de cyanure jaune, dans laquelle plonge le tube de l'entonnoir. Le précipité blanc qui se forme est ensuite recueilli sur un filtre où il le laisse bleuir à l'air ; pendant cette opération, il se convertit en une combinaison de cyanure ferrico-ferreux avec de l'oxyde ferreux. M. *Monthiers* arrose alors cette combinaison avec une dissolution de tartrate ammonique, qui dissout l'oxyde ferrique et laisse le cyanure ferrico-ferreux à l'état insoluble. Après avoir laissé le tout macérer pendant quelques heures entre 60 et 80°, il filtre et lave le résidu insoluble jusqu'à ce que l'eau de lavage ne dissolve plus rien.

Le bleu de Prusse qu'on obtient de cette manière est une combinaison de cyanure ferrico-ferreux avec de l'ammoniaque et laisse, après la calcination, de l'oxyde ferrique entièrement exempt d'alcali.

D'après l'analyse de M. *Monthiers*, faite sous la direction de M. *Pelouze*, elle est composée de $3Fe\mathrm{Cy} + 2\overline{Fe}\mathrm{Cy}^3 + 3\overline{N}\overline{H}^3 + 9\dot{\overline{H}}$.

A 100°, elle dégage une trace d'acide cyanhydrique, mais elle ne commence à dégager de l'ammoniaque que vers 160°. Elle est plus stable que le bleu de Prusse ordinaire ; les alcalis caustiques la décomposent comme ce dernier, et avec dégagement d'ammoniaque ; mais elle n'est attaquée par l'ammoniaque caustique qu'à la longue, et seulement lorsque l'ammoniaque est très concentrée. L'oxyde mercurique n'exerce aussi qu'une action lente et incomplète. La différence caractéristique qui la distingue du bleu de Prusse ordinaire est son insolubilité dans le tartrate ammonique, qui dissout rapidement le bleu de Prusse ordinaire en produisant une dissolution bleu-violet. M. *Monthiers* explique sa formation en supposant que le premier précipité est $Fe\mathrm{Cy} + \overline{N}\overline{H}^3$.

BLEU DE PRUSSE AVEC ACIDE TARTRIQUE ET ACIDE CITRIQUE. — M. *Calloud* (2) a trouvé que le tartrate et le citrate ferrique, saturés d'oxyde ferrique, sont précipités par le cyanure comme les autres sels ferriques,

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 262.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., X, 182.

mais que lorsque l'acide domine, la combinaison bleue reste en dissolution dans la liqueur, qui, après l'évaporation à siccité, laisse une masse qui se redissout de nouveau dans l'eau. Si l'on ajoute de l'ammoniaque caustique, la dissolution devient incolore et renferme deux sels doubles qui ne réagissent pas l'un sur l'autre, et dont l'un est du tartrate ou citrate ferrico-potassique, et l'autre du cyanure ferroso-ammonique.

L'acide tartrique ne dissout pas le bleu de Prusse. Mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, par petites portions, et qu'on agite, la couleur bleue passe successivement au pourpre violet, rouge améthiste, rose, rose pâle, et finalement devient blanche, lorsque l'acide est saturé d'ammoniaque. M. *Calloud* n'a pas essayé de déterminer la nature des produits successifs de cette opération. Le corps blanc devient bleu à l'air et par l'addition d'acide tartrique.

Est-ce que ce corps blanc est la combinaison $FeCy + NH^3$ de M. *Monthiers*? ou bien l'acide tartrique a-t-il dissous de l'oxyde ferrique et donné naissance à $AmCy + 2FeCy$, correspondant à la combinaison potassique blanche, dont il a été question précédemment?

CYANURE FERROSO-POTASSIQUE ET OZONE. — M. *Schœnbein* (1) a montré que le cyanure ferroso-potassique absorbe l'ozone (préparé par l'air humide et le phosphore), et que la liqueur fortement alcaline dépose ensuite par l'évaporation des cristaux rouges de cyanure ferrico-potassique. Lorsqu'on suspend un cristal de cyanure jaune dans de l'air ozonisé, il devient d'abord rouge à la surface, et il s'en détache ensuite une masse humide et rouge, formée d'hydrate potassique en déliquescence et de petits cristaux de cyanure ferrico-potassique. Peu à peu tout le cristal subit la même transformation; mais, si on le retire avant que cette dernière soit achevée, on peut facilement en détacher la masse rouge et soulevée qui recouvre la surface, et l'on trouve au centre un noyau de sel inaltéré. Une dissolution très faible de cyanure jaune qu'on expose à l'air et à l'action directe du soleil, éprouve peu à peu la même modification; il se forme de la potasse, et la liqueur devient jaune en vertu du cyanure ferroso-potassique engendré.

M. *Letheby* (2) a trouvé que non seulement les cyanures simples, mais aussi les sels doubles du cyanure ferrique, sont vénéneux au plus haut degré, tandis que les sels doubles du cyanure ferreux ne le sont nullement, ainsi qu'on le savait auparavant.

CHLORURE ZINCIQUE BASIQUE AMMONIACAL. — M. *Allan* (3) a dissous du chlorure zincique dans de l'alcool, puis il a mélangé la dissolution

(1) Pogg. Ann., LXVII, 83, 86, 87.
(2) Chem. Gazette, n° 96, p. 410.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 107.

avec un excès d'ammoniaque, et a ajouté de l'éther jusqu'à ce que la liqueur se troublât ; de cette manière, il a obtenu un sel cristallisé, composé de $Zn\text{-}Cl + 3\dot{Z}n + NH^3 + 2\dot{H}$, doué de l'éclat de la nacre de perle, après la dessiccation, et qu'il représente par la formule $Am\text{-}Cl + 4\dot{Z}n + 2\dot{H}$.

SÉLÉNITE ZINCIQUE. — M. *Wœhler* (1) a trouvé que lorsqu'on dissout du zinc dans une dissolution d'acide sélénieux, le zinc s'oxyde aux dépens de l'acide sélénieux, et précipite du sélénium. Si l'on filtre la dissolution lorsqu'elle ne dissout plus de zinc, avec le concours d'une douce chaleur, et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, elle dépose de grands cristaux brillants et d'un beau jaune citron, qui ne s'altèrent pas à l'air et se dissolvent facilement dans l'eau. Ils sont composés de $\dot{Z}n\ddot{S}e + 3\dot{H}\ddot{S}e$, et sont par conséquent le quadrisélénite zincique. Cette expérience avait pour but de rechercher s'il se formerait dans cette opération de l'acide hyposélénieux ; mais on n'a pas pu découvrir trace d'une combinaison de cette nature.

CHROMATE ZINCIQUE. — Dans le Rapport 1843, p. 96, nous avons vu que M. *H. Kopp* avait obtenu un sel jaune isomorphe avec le sulfate magnésique cristallisé, en dissolvant du zinc dans de l'acide chromique. Depuis lors, d'autres chimistes ont réfuté cette observation (Rapport 1844, p. 96), et M. *Kopp* (2) a fait de nouvelles expériences pour contrôler les anciennes. Il a trouvé que l'acide chromique qu'il avait employé, et qui avait été préparé par la méthode de M. *Warrington*, renfermait une quantité assez notable d'acide sulfurique, et que le sel jaune qu'il avait décrit était formé principalement de sulfate zincique, coloré et uni par la cristallisation avec le chromate zincique correspondant, et dont la quantité s'élevait à 7,1 p. 100. On ne peut donc pas contester l'existence d'un sel de ce genre ; toutefois, il ne se produit pas directement en dissolvant de l'oxyde zincique dans de l'acide chromique, et le moyen de l'obtenir à l'état de pureté est encore inconnu.

Ce que nous venons de dire s'applique également au chromate cuivrique décrit par M. *Kopp*, et qui a été mentionné à l'endroit indiqué plus haut.

CHLORURE CADMIQUE SULFOBASIQUE. — M. *Reinsch* (3) a trouvé que lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure cadmique dans de l'acide chlorhydrique concentré, il se dépose à la longue un corps blanc qui est du chlorure cadmique sulfobasique ; l'eau le décompose en dissolvant le chlorure cadmique et laisse un résidu jaune de sulfure cadmique.

(1) Correspondance privée.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 286.
(3) Jarhrb. für Pharm., XIII, 72.

Sels doubles du chlorure stannique. — M. *Lévy* (1) a déterminé l'eau de cristallisation du chlorure stannique ; il renferme 5 at. ou 25,77 p. 100 d'eau. Les cristaux perdent 3 at. d'eau dans le vide sur l'acide sulfurique, et le résidu $Sn\text{Gl}^2 + 2\dot{H}$ renferme 12,21 p. 100 d'eau.

Le chlorure stannique ne se combine pas seulement avec l'eau, mais aussi avec l'alcool anhydre et cristallise avec ce dernier, à 0°, en petits prismes, que l'on peut sécher dans le vide, pourvu que l'opération ne se prolonge pas trop. Les cristaux peuvent être soumis à une nouvelle cristallisation dans l'alcool. L'analyse a conduit à un résultat fort singulier, $C^8H^{34}O^5Cl^6Sn^2$, qui tend à faire croire que le corps analysé renfermait un produit de décomposition, engendré sous l'influence de l'air et de l'humidité ; qu'il était formé à l'origine de $C^4H^{12}O^2 + Sn\,\text{Gl}^2$, c'est-à-dire de 1 at. d'alcool et de 1 at. de chlorure, qui avait commencé à s'oxyder en dégageant de l'acide chlorhydrique, de sorte que le produit avait l'apparence de contenir la singulière combinaison SnGl^3O.

M. *Lévy* a aussi examiné les sels doubles du chlorure stannique avec les chlorures potassique, sodique, ammonique, barytique, strontique, calcique et magnésique. Ils ont tous été produits dans des dissolutions qui renfermaient du chlorure stannique en excès, de sorte qu'ils diffèrent des sels qui ont été étudiés par M. *Poggiale*, Rapport 1846, p. 135, et que M. *Lévy* n'a pas essayé de produire. Les trois premiers sels doubles avaient déjà été décrits depuis longtemps par M. *Boullay*, qui était arrivé au même résultat. M. *Lévy* signale, en outre, que les sels doubles octaédriques, avec le chlorure potassique et le chlorure ammonique, sont anhydres, tandis que ceux avec le chlorure sodique et avec les quatre autres chlorures, contiennent tous 5 at. d'eau.

Le sel barytique et le sel strontique cristallisent en prismes, dont ceux du dernier sont plus longs et cannelés ; le sel calcique cristallise en rhomboèdres, qui se rapprochent du cube et qui sont très déliquescents ; le sel magnésique offre des rhomboèdres dont l'angle est environ de 125°.

Rhodanure plombique et rhodanure cuivrique. — L'on sait que M. *Vœlckel*, en vue de soutenir ses opinions théoriques sur la composition des rhodanures, avait déclaré, contradictoirement à mes données, que le rhodanure cuivrique et le rhodanure plombique ne se laissaient pas décomposer par l'hydrogène sulfuré, en acide rhodanhydrique et sulfure métallique. M. *Jamieson* (2) a soumis cette question à un examen direct et a pleinement constaté la décomposition de ces combinaisons par l'hydrogène sulfuré, telle que je l'avais indiquée.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 303.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 264.

Nitrate cuivrique. — M. *Gerhardt* (1) a fait des recherches sur le nitrate cuivrique, en vue de réfuter quelques données de M. *Graham* sur ce corps. On sait que le sel neutre exposé au froid produit des cristaux bleus, et que les cristaux qui se déposent par le refroidissement d'une dissolution qui a été concentrée à l'aide de la chaleur, sont verts. M. *Graham* avait trouvé 6 at. d'eau dans les premiers et 3 at. d'eau dans les derniers. M. *Gerhardt* prétend que ces derniers renferment 4 at. d'eau, et que, même après la fusion, ils ne produisent pas au-delà de 31,6, p. 100 d'oxyde cuivrique. Avec trois atomes d'eau de cristallisation, ils devraient renfermer 33 p. 100 d'oxyde cuivrique.

« L'analyse du nitrate cuivrique basique par M. *Graham*, qui s'accorde avec la mienne, a conduit à $\dot{C}u^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$, qui suppose en théorie 65,37 p. 100 d'oxyde cuivrique. Dans mes nombreuses expériences (2), j'avais obtenu 65,15 à 65,6 p. 100 d'oxyde cuivrique, suivant le degré de dessiccation. M. *Graham* en a obtenu 65,5 p. 100. Ni l'un ni l'autre n'a essayé de déterminer directement l'eau ni l'acide nitrique, ce qui était impossible en 1811, époque à laquelle j'ai fait mes expériences.

M. *Gerhardt* prétend actuellement que ce sel a toujours la même composition, quelle que soit la manière dont on le prépare, et que cette composition diffère essentiellement de celle qui résulte des expériences de M. *Graham* et des miennes. Il a obtenu 66,2 p. 100 d'oxyde cuivrique et 11,8 à 12 p. 100 d'eau en décomposant le sel par la distillation sèche ; faisant passer les vapeurs à travers un tube garni de cuivre métallique, pour décomposer l'acide nitreux, et recueillant l'eau dans du chlorure calcique. Avec ces données, il calcule la formule $\dot{C}u^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 3\dot{H}$, qui, selon lui, suppose 66,3 p. 100 d'oxyde cuivrique et 11,4 p. 100 d'eau.

La question revient maintenant à savoir si l'oxyde cuivrique et l'acide nitrique ne peuvent produire qu'un sel basique, ou bien s'il existe des combinaisons basiques avec 2, 3, 4 (et peut-être plus) atomes d'oxyde cuivrique, ainsi que cela a lieu avec d'autres acides ? M. *Gerhardt* se prononce pour la négative ; c'est parfaitement en harmonie avec ses autres fantaisies théoriques.

Acétate cuivrique. — M. *Roux* (3) a décrit quelques expériences sur l'acétate cuivrique. Lorsqu'on chauffe le sel neutre peu à peu jusqu'à 160° ou 180°, il perd d'abord l'eau de cristallisation et un peu d'acide et se trouve ensuite dans l'état convenable pour donner à 240° de l'acide cristallisable. L'opération est terminée lorsque la température est arrivée à

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 178.
(2) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, V, 163.
(3) Revue ind. et scientif., XXIV, 5.

330°. L'acide qui a passé à la distillation est vert et s'obtient à l'état incolore par une seconde distillation. Cette opération fournit 32 pour 100 d'acide relativement au poids du sel employé.

M. *Roux* n'a obtenu que le seul sel basique $\dot{C}u^3\bar{A}c$, dans lequel il n'a trouvé que 2 atomes d'eau, tandis que j'en avais trouvé 3 atomes. Ce sel se présente sous la forme d'un précipité d'un beau bleu, lorsqu'on fait bouillir la dissolution du sel neutre dans de l'alcool à 0,84 D.

Par l'ébullition dans l'eau il a produit le sel brun et n'y a trouvé sur 1 atome d'acide acétique que 24 atomes d'oxyde cuivrique, tandis que j'en avais trouvé 48 atomes.

Arséniate cuivrique ammoniacal. — M. *Damour* (1) a décrit un sel cristallisé qui se forme lorsqu'on abandonne à la cristallisation une dissolution d'arséniate cuivrique dans l'ammoniaque. Ce sel est bleu de ciel et cristallise en prismes obliques, inaltérables à l'air et insolubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante ; sa pesanteur spécifique est 3,05. Il est composé de $\dot{C}u^3\overset{..}{\ddot{A}}s+3NH^3+4\dot{H}$. A 300° il dégage beaucoup d'eau et d'ammoniaque et devient rouge brique. A une température plus élevée, il fond.

Sels de mercure. — M. *Millon* (2) a publié un très beau travail sur le mercure et sur les sels de ce métal ; j'en ai déjà cité quelques fragments plus haut, maintenant nous en venons aux sels.

Bichlorures mercuriques. — Celles de ses expériences qui captivent le plus l'attention sont celles qui concernent les différentes espèces de chlorures mercuriques basiques, qui varient non seulement par le nombre d'atomes d'oxyde mercurique qui se combinent avec 1 atome de chlorure mercurique, mais aussi par la modification isomérique dans laquelle se trouve l'oxyde. Déjà dans le Rapport 1845, p. 164, j'avais communiqué un court aperçu de ses expériences. 1 atome de chlorure mercurique se combine avec 2, 3 et 4 atomes d'oxyde mercurique, mais si l'on ne fait pas grande attention et qu'on n'opère pas d'une manière bien déterminée on obtient facilement des mélanges de ces combinaisons.

Il faut avant tout se procurer une dissolution de chlorure mercurique saturée à +15°, et une dissolution de bicarbonate potassique, saturée à la même température et parfaitement exempte de sesqui-carbonate ou de carbonate neutre, parce que dans ce cas les produits ne sont plus les mêmes. Le chlorure mercurique produit au premier moment, avec le carbonate potassique neutre, un précipité jaune, qui est l'oxyde jaune, mais avec le bicarbonate le précipité est rougeâtre ; cette coloration est si facile à distinguer qu'on peut employer une dissolution de chlorure mercurique pour reconnaître dans le carbonate potassique neutre la présence de la plus

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 485.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 333.

petite trace d'acide carbonique en excès. La cause de cette réaction est que le sel neutre précipite de l'oxyde pur, tandis que le bicarbonate précipite un chlorure basique qui a une couleur plus rouge. Lorsqu'on précipite par le carbonate potassique neutre, il ne se dégage pas d'acide carbonique, parce que l'alcali s'en empare et le bicarbonate récemment formé ne tarde pas à précipiter le chlorure basique d'une couleur plus rouge. — Nous reviendrons, du reste, plus tard sur ce sujet que je n'ai abordé ici que pour faire comprendre pourquoi le sel potassique doit être entièrement bicarbonaté.

Chlorure mercurique bibasique rouge brique, $Hg\mathrm{Cl}+2\dot{Hg}$. On obtient cette combinaison en mélangeant un volume de la dissolution de $\dot{K}\ddot{C}^2$, mentionnée plus haut, avec 6 à 10 volumes de la dissolution mercurique, agitant et filtrant immédiatement.

Le précipité qui reste sur le filtre est une poudre légère, non cristalline et d'un rouge brique pâle ; il retient avec opiniâtreté 3 à 4 millièmes d'humidité qu'il ne perd qu'à 140° ; il est composé de :

	At.	Centièmes.
Mercure.	3	85,36
Chlore.	2	10,08
Oxygène.	2	4,56

La dissolution filtrée dépose peu à peu de petites écailles rouges, puis des croûtes cristallines, qui deviennent ensuite d'un pourpre violacé, et finalement brunes ou noires.

Le chlorure basique rouge brique renferme l'oxyde jaune, $\alpha\dot{Hg}$, et met cet oxyde en liberté quand on le traite par la potasse.

Lorsqu'on mélange 1 volume de la dissolution potassique avec 3 à 4 volumes de la dissolution mercurique, qu'on agite bien et qu'on met le mélange au repos, on obtient en commençant un précipité d'un jaune vif, mais pour peu que l'on agite convenablement, il ne tarde pas à passer d'abord au rouge vif, puis au pourpre et finalement au violet. Dans cet état il est pesant, il se rassemble facilement au fond du vase et est jusqu'à un certain point cristallin. Cette combinaison est la même que la précédente. L'hydrate potassique en sépare l'oxyde jaune.

Lorsqu'on mélange 1 partie de la dissolution potassique avec 3 parties de la dissolution mercurique et qu'on agite fortement avec une baguette de verre, on aperçoit des raies noires sur les parties du vase qui ont été touchées par la baguette. On décante alors toute la masse qui dépose le même précipité qu'auparavant et l'on fait un nouveau mélange dans le verre vide, en ayant soin de l'agiter fortement aussi ; le précipité qui se forme maintenant a une couleur plus foncée, qui ne tarde pas à devenir noire et brillante. Il est pesant et facile à laver, et est comme le précédent du chlorure mercurique bibasique, $Hg\mathrm{Cl}+2\dot{Hg}$; mais il renferme

$^{b}\dot{Hg}$, c'est-à-dire la modification rouge de l'oxyde mercurique, et met l'oxyde rouge en liberté quand on le traite par l'hydrate potassique. Pour déterminer le passage à cette modification, il a suffi de quelques traces de la combinaison qui se sont déposées sur le verre dans le premier mélange, pour que tout le second mélange produisît cette modification.

Le *chlorure mercurique tribasique*, $Hg\bar{Cl} + 3\dot{Hg}$, se forme quand on mélange des volumes égaux des deux dissolutions et qu'on abandonne le mélange à lui-même. La liqueur ne tarde pas à se troubler et paraît peu à peu pénétrée de petites écailles jaune d'or, semblables à l'or mussif. Lorsqu'on les laisse trop longtemps dans la liqueur, la couleur perd peu à peu de sa vivacité et finit même par devenir brunâtre. Si on les recueille sur un filtre et qu'on les lave, elles restent brillantes, mais deviennent grisâtres ou brunâtres. Elles se dissolvent complétement dans une dissolution de bicarbonate potassique. L'hydrate potassique en sépare l'oxyde jaune $^{a}\dot{Hg}$. Elles sont composées de :

	At.	Centièmes.
Mercure.	4	87,065
Chlore.	2	7,714
Oxygène.	3	5,221

Le *chlorure mercurique quadribasique*, $Hg\bar{Cl} + 4\dot{Hg}$, est la même combinaison noire qu'en obtient en précipitant incomplétement une dissolution chaude de chlorure mercurique par l'hydrate potassique. Quand on mélange 1 volume de la dissolution mercurique avec 4 à 6 volumes ou un grand excès de la dissolution potassique, il ne se forme pas immédiatement un précipité ; mais, après quelques instants de repos, il se dégage de l'acide carbonique et l'on aperçoit à la surface de la liqueur une croûte cristalline brune, qui augmente peu à peu. C'est la combinaison en question. On l'obtient aussi en abandonnant à elles-mêmes les dissolutions filtrées, dans lesquelles les combinaisons précédentes s'étaient déposées, ou bien en les faisant bouillir. Quand elle a été préparée par l'ébullition, les lamelles sont très brillantes et paraissent, au microscope, jaunes par transparence. L'hydrate potassique la décompose et sépare l'oxyde rouge, $^{b}\dot{Hg}$.

Jusqu'à présent on avait considéré cette combinaison comme identique avec la précédente, mais les analyses de M. *Millon* prouvent qu'elle renferme 1 atome d'oxyde mercurique de plus que cette dernière et qu'elle est composée de :

	At.	Centièmes.
Mercure.	5	88,11
Chlore.	2	6,26
Oxygène	4	5,63

Lorsqu'on traite les chlorures basiques précédents par l'eau bouillante, ils passent à l'état de ce dernier, et l'eau dépose pendant le refroidisse-

ment des écailles brillantes qui ressemblent à l'or mussif, qui sont composées de $HgGl + 4\dot{Hg}$, mais dont l'oxyde est $\dot{Hg}$, ainsi qu'on peut s'en assurer en décomposant le sel par l'hydrate potassique.

M. *Millon* a aussi décrit un sel double de chlorure mercurique avec le bichromate potassique. La dissolution de poids atomiques égaux des deux sels dans l'eau bouillante dépose pendant le refroidissement des étoiles rouges, formées de prismes rhomboïdaux droits, terminés par quatre faces et qui renferment $HgGl + \dot{K}\dddot{Cr}$. On peut les soumettre à une nouvelle cristallisation dans l'eau, mais l'alcool et surtout l'éther en extraient complétement le chlorure, sans altérer la forme du sel.

L'iode se dissout dans une dissolution aqueuse de chlorure mercurique et donne naissance à un peu d'iodure mercurique et de chlorure iodique; mais dans la dissolution alcoolique il convertit tout le chlorure en iodure mercurique, qui se sépare à l'état cristallin, et en chlorure iodique qui reste dissous.

NITRATE MERCURIQUE. — *Nitrate mercurique neutre.* — L'on admettait généralement que l'acide nitrique ne se combinait pas avec 1 atome d'oxyde mercurique ; mais M. *Millon* a trouvé que ces proportions sont celles d'un des sels qu'on obtient le plus facilement. Il suffit de dissoudre à chaud du mercure ou de l'oxyde dans de l'acide nitrique en excès et d'évaporer à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. Si l'on expose ce sirop dans l'exsiccateur jusqu'à ce qu'il commence à cristalliser et qu'alors on le décante, il est composé de $\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$. Quand on le laisse plus longtemps dans l'exsiccateur, il dépose de grands cristaux du même sel, qui, d'après son analyse, sont composés de $2\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$. Peu à peu tout le sirop ne forme qu'une croûte cristalline; toutefois la cristallisation est lente.

Le *nitrate mercurique basique*, $\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$, s'obtient en mélangeant de l'acide nitrique de 1,4D avec un volume égal d'eau et faisant digérer dans ce mélange de l'oxyde mercurique à une douce chaleur tant qu'il s'en dissout. Pendant ou après le refroidissement, le sel se dépose à l'état cristallisé.

Le *nitrate mercurique bibasique*, $\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg} + \dot{H}$, s'obtient en traitant l'un des sels précédents par l'eau et en enlevant l'acide par des lavages qu'il faut avoir soin de ne pas trop prolonger, parce que, lorsqu'il n'y a plus d'acide libre, le sel basique se décompose, devient rose, et finalement il ne resterait plus que de l'oxyde mercurique. L'atome d'eau s'échappe à 120°, et après cela le sel n'éprouve plus d'altération avant 250°, température à laquelle il commence à dégager de l'acide nitreux. Le sel anhydre est incolore.

Iodate mercurique. — L'iodate mercurique, $\dot{\mathrm{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{I}}$, est le précipité qui se forme lorsqu'on mélange du nitrate mercurique avec de l'acide iodique, ou bien lorsqu'on chauffe de l'acide iodique solide dans du chlorure mercurique, jusqu'à ce qu'il commence à dégager du chlorure iodique. Le sel est cristallin et doit être lavé avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool, qui ne le dissolvent ni l'un ni l'autre. Quand on le chauffe fortement, il dégage 6 atomes d'oxygène, et l'iodure mercurique, qui en résulte, sublime.

Carbonate mercurique. — Lorsqu'on verse goutte à goutte du nitrate mercurique dans un grand excès de carbonate potassique neutre, l'on obtient un précipité brun foncé, amorphe, qui est facile à laver, ne s'altère pas à l'air et ne se décompose qu'à une température supérieure à 130°. Ce précipité est un carbonate mercurique qui est composé de $\dot{\mathrm{Hg}}^4\ddot{\mathrm{C}} = \dot{\mathrm{Hg}}\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{Hg}}$.

Si, au lieu de carbonate neutre, on emploie du bicarbonate potassique, le précipité est plus clair, presque de la couleur de l'ocre, et est composé de $\dot{\mathrm{Hg}}^3\ddot{\mathrm{C}} = \dot{\mathrm{Hg}}\ddot{\mathrm{C}} + 2\dot{\mathrm{Hg}}$. Il est tout aussi stable que le précédent, et produit, comme lui, de l'oxyde jaune quand on le décompose par la potasse caustique.

Oxalate mercurique. — L'oxalate mercurique, $\dot{\mathrm{Hg}}\dddot{\mathrm{C}}$, s'obtient en versant de l'acétate mercurique contenant de l'acide en excès dans une dissolution de bi-oxalate potassique. Le précipité est blanc, renferme 2 at. de sel sur 1 at. d'eau, et détonne fortement quand on le chauffe.

Chromate mercurique. — Le chromate mercurique qui se précipite lorsqu'on verse du nitrate mercurique dans du bichromate potassique est toujours composé de $\dot{\mathrm{Hg}}^3\dddot{\mathrm{Cr}} = \dot{\mathrm{Hg}}\dddot{\mathrm{Cr}} + 2\dot{\mathrm{Hg}}$. L'on obtient le même sel en faisant bouillir l'oxyde mercurique jaune dans du bichromate potassique.

Mais si l'on fait bouillir l'oxyde rouge $b\dot{\mathrm{Hg}}$ dans une dissolution de bichromate potassique jusqu'à ce que tout l'oxyde soit combiné avec l'acide chromique, on obtient une combinaison d'une couleur rouge violacée très riche, mais qui quelquefois devient brune et mate. Elle est composée de $\dot{\mathrm{Hg}}^4\dddot{\mathrm{Cr}} = \dot{\mathrm{Hg}}\dddot{\mathrm{Cr}} + 3\dot{\mathrm{Hg}}$.

La liqueur dans laquelle on a fait bouillir ces oxydes dépose pendant le refroidissement un sel mercurique cristallisé qui n'a pas été examiné.

Acétate mercurique. — L'acétate mercurique neutre, $\dot{\mathrm{Hg}}\overline{\mathrm{Ac}}$, paraît être la seule combinaison que l'acide acétique produise avec l'oxyde mercurique. Il présente des écailles cristallines blanches, qui jaunissent faiblement à la surface lorsqu'on les chauffe dans le vide sur l'acide sulfurique. Il fond à 170°, et commence à abandonner de l'acide acétique à 180°, en produisant de petites paillettes cristallines blanches qui se con-

densent dans les vapeurs et qui retombent sur le sel. Il contient 1 atome d'eau sur 2 at. de sel.

Sels mercuriques amido-basiques. — Lorsqu'on arrose avec de l'acide sulfurique dilué la combinaison $NH^2Hg + 3\dot{H}g$ anhydre ou hydratée, elle produit immédiatement le sulfate mercurique amido-basique, que l'on connaît. Mais si l'on dissout du sulfate mercurique dans l'ammoniaque jusqu'à saturation, et qu'on évapore la dissolution sur de la chaux vive ou sur de l'hydrate potassique, on obtient, suivant les circonstances, des combinaisons différentes qui peuvent être $\dot{H}g\dddot{S} + NH^3$, $\dot{H}g\dddot{S} + \dot{H}gNH^3$ et $\dot{H}g\dddot{S} + \dot{H}g^2 NH^3$.

Lorsqu'on verse une dissolution de chlorure mercurique dans de l'ammoniaque caustique, et qu'on lave le précipité avec de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il devienne jaune, on obtient une combinaison qui est composée de $HgCl + 2\dot{H}g + HgNH^3$; mais si on lave le précipité avec de l'eau froide, on obtient la combinaison amido-basique $HgCl + HgNH^2$. Ces deux combinaisons ont déjà été décrites par M. *Kane*.

Quand, inversement, on verse l'ammoniaque dans la dissolution de chlorure mercurique, avec la précaution de ne pas la précipiter complétement, on obtient une autre combinaison qui, après les lavages convenables, est composée de $3HgCl + HgNH^2$.

Lorsqu'on mélange une dissolution de chlorure mercurique avec de l'ammoniaque, de manière à la précipiter complétement, mais sans ajouter un trop grand excès d'ammoniaque, on obtient des mélanges de ces combinaisons.

L'iodate mercurique produit avec l'ammoniaque caustique une combinaison insoluble, composée de $2NH^4\ddot{I} + (\dot{H}g\ddot{I} + 2\dot{H}g + HgNH^2)$, et qui ne se décompose que vers 180°, mais avec assez de violence, et en donnant lieu à un sublimé d'iodure mercurique.

L'oxalate mercurique, traité de la même manière, produit une poudre blanche amorphe, composée de $\dot{H}g\dddot{C} + 2\dot{H}g + HgNH^2$, et qui détonne quand on la chauffe.

On obtient du carbonate mercurique amido-basique en traitant de l'oxyde mercurique ammoniacal par du bicarbonate potassique, ou bien en le mettant en suspension dans l'eau et en y faisant passer un courant d'acide carbonique. Cette combinaison est une poudre jaune qui est composée de $Hg\ddot{C} + 2\dot{H}g + HgNH^2 + \dot{H}$. L'eau ne s'en échappe qu'entre 130° et 145°; la combinaison anhydre qui reste est d'un jaune plus foncé. Entre 180° et 200°, elle perd une nouvelle portion d'eau en même temps qu'un peu d'ammoniaque, et devient encore plus foncée. Elle retient encore l'acide carbonique, mais ce dernier n'en est plus chassé par les acides. L'acide chlorhydrique est le seul acide qui l'attaque. Il est singulier que M. *Millon* n'ait pas examiné ce produit d'une manière plus approfondie,

car il a toute l'apparence d'être $\dot{\text{Hg}}\,\ddot{\text{C}} + \text{Hg}^3\overline{\text{N}}$, c'est-à-dire la combinaison correspondante à celle de M. *Mitscherlich*, de chlorure mercurique et de nitrure mercurique.

M. *Millon* a communiqué une application détaillée de sa théorie sur les sels basiques, dont il a été question dans le Rapport 1846, p. 110, et qui consiste à les envisager comme des sels neutres, en réunissant tous les atomes d'oxyde de manière à n'en faire qu'un seul : 3 at. d'oxyde mercurique, par exemple, ne constitueraient que 1 atome composé de Hg^3O^3. Nous ne nous arrêterons pas de nouveau sur ce sujet, qui doit être envisagé plutôt comme une fantaisie scientifique.

CYANURE MERCURIQUE AVEC LE CHLORE. — M. *Bouis* (1) a examiné le corps oléagineux qui se forme lorsqu'on verse une dissolution chaude et saturée de cyanure mercurique dans un flacon rempli de chlore, qu'on expose ensuite au soleil. La liqueur dissout du chlorure mercurique et du chlorure ammonique. L'huile qui se sépare, qui avait déjà été observée par M. *Gay-Lussac* et M. *Sérullas*, a une saveur caustique et une odeur âcre qui excite les larmes. M. *Bouis* en représente la composition par $\overline{\text{Cy}}\,\overline{\text{Cl}}^2 + \overline{\text{C}}\,\overline{\text{Cl}}^3$, c'est-à-dire par 1 at. de chlorure cyanique et 1 at. de chloride oxalique. Sous l'influence de l'acide nitrique, 2 at. de la combinaison absorbent 1 at. d'oxygène : il paraît que $2\overline{\text{C}}\,\overline{\text{Cl}}^3$ se convertissent en $3\text{C}\,\overline{\text{Cl}} + \dot{\text{C}}$. On pourrait représenter le produit de l'oxydation par $(\overline{\text{Cy}}\,\overline{\text{Cl}}^2 + 2\text{C}\,\overline{\text{Cl}}) + (\overline{\text{Cy}}\,\overline{\text{Cl}}^2 + \dot{\text{C}}\,\text{C}\,\overline{\text{Cl}})$. L'ammoniaque la détruit et en sépare le chloride oxalique.

SULFATE MERCURIQUE SULFOBASIQUE. — M. *Jacobson* (2) a examiné la composition du sulfate mercurique sulfobasique. Pour préparer cette combinaison, il mélange une dissolution limpide de sulfate mercurique avec une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré saturée, tant qu'il se forme un précipité. Ce dernier est incolore, se laisse laver facilement, et devient jaunâtre sous l'influence de la chaleur. D'après l'analyse de M. *Jacobson*, il est composé de $\acute{\text{Hg}} + \dot{\overline{\text{Hg}}}{}^2\,\dddot{\text{S}}$, et renferme par conséquent un sulfate basique, qui n'a pas encore été préparé à l'état isolé.

CYANURES DE PLATINE. — MM. *Knop* et *Schnedermann* (3) ont communiqué des recherches sur quelques combinaisons du platine avec le cyanogène et sur des sels doubles de ces combinaisons.

Le *cyanure platinoso-potassique*, $\text{K}\overline{\text{Cy}} + \text{Pt}\overline{\text{Cy}}$, s'obtient le plus facilement, d'après leurs expériences, en arrosant avec de l'eau bouillante du chlorure platineux, préparé par la méthode ordinaire, et ajoutant ensuite du cyanure potassique (celui qu'on obtient par la méthode de M. *Liebig*

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 278.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 410.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 461.

convient très bien) jusqu'à ce que le tout soit dissous et forme une liqueur jaunâtre qu'on filtre et qu'on fait évaporer. Lorsqu'on a obtenu autant de sel cristallisé qu'on le désire, on le soumet à de nouvelles cristallisations, et ensuite on utilise toutes les eaux-mères à la préparation du cyanure platineux. Dans ce but on mélange la liqueur avec de l'acide sulfurique en excès et l'on fait évaporer. Pendant cette opération le cyanure et le chlorure potassique sont décomposés par l'acide sulfurique, et lorsque ce dernier est suffisamment concentré, le cyanure platineux est précipité de la liqueur, à l'exception d'une petite quantité qui reste dissoute. On mélange alors la liqueur avec de l'eau, on recueille le cyanure mucilagineux et jaune sur un filtre et on le lave convenablement. Il retient ensuite encore un peu de cyanure potassique qui ne peut pas être enlevé par des lavages, de sorte que le meilleur parti à en tirer est de le faire servir à la préparation d'une nouvelle portion de cyanure platinoso-potassique. Il suffit pour cela de le dissoudre dans du cyanure potassique à l'aide de la chaleur et d'évaporer jusqu'à la cristallisation.

Le *cyanure platineux* qu'on obtient dans cette opération est jaune de soufre à l'état humide, mais il devient brun rouge par la dessiccation, se contracte considérablement et acquiert une cassure vitreuse; en lames minces, il laisse passer une lumière rouge. La poudre en est jaune de soufre. Le précipité récent se dissout dans l'ammoniaque.

Le cyanure platinoso-potassique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, comme d'autres cyanures doubles; mais si l'on ajoute un peu d'eau de manière que le mélange s'échauffe, ou qu'on le chauffe d'une autre manière, le cyanure potassique se décompose en dégageant de l'oxyde carbonique, et le cyanure platinique se sépare. Si, au contraire, on ajoute à la fois assez d'eau pour que le mélange ne s'échauffe pas ou très peu, le sel ne se décompose pas, et la dissolution étendue reste claire. Ce cyanure platineux renferme très peu de potassium; à l'état de pureté, il devrait renfermer 79,1 p. 100 de platine, et celui-ci n'en a donné que 76 p. 100, de sorte que la quantité de potassium qu'il contient est presque insignifiante.

SESQUICYANURE PLATINICO-POTASSIQUE. — Ils ont fait observer que lorsque le cyanure platinoso-potassique est entièrement exempt de carbonate potassique, on peut l'employer à préparer du sesquicyanure platinico-potassique, $2K\text{Gy} + \text{Pt}\text{Gy}^3$: il suffit de faire passer un courant de chlore dans la dissolution; un excès de chlore ne nuit pas. Mais si le sel contient du carbonate potassique, ce dernier donne lieu à de l'hypochlorite potassique, dont l'oxygène détruit le nouveau produit.

CYANURE PLATINICO-POTASSIQUE. — Pour obtenir le cyanure platinico-potassique, $K\text{Gy} + \text{Pt}\text{Gy}^2$, on dissout le sel précédent dans de l'eau régale presque bouillante, et l'on évapore ensuite jusqu'à la cristallisation.

Ce sel, qui était inconnu jusqu'à présent, a une tendance tellement prononcée à produire de grands cristaux, que, lorsqu'on n'opère pas trop en petit, ils acquièrent la dimension d'un pouce cube. Les cristaux sont jaunes, quelquefois jaune de soufre, et forment des tables rhomboïdales plus ou moins épaisses, dont les arêtes sont remplacées par une face oblique, ou des prismes rhomboïdaux courts et terminés par un pointement oblique. M. *Naumann* a dessiné et décrit les formes cristallines de ces cristaux. Ce sel contient 7,4 p. 100 ou 2 at. d'eau, qui s'échappent rapidement par l'efflorescence à l'air.

Cyanure platinoso-ammonique. — Cette combinaison, Am Gy + Pt Gy, se forme lorsqu'on dissout le cyanure platineux, préparé par voie humide et encore humide, dans une dissolution concentrée de cyanure ammonique et qu'on évapore. Elle est incolore, cristallise dans la même forme que la combinaison potassique correspondante, et présente la même irisation bleue dans le sens de l'axe du cristal. Elle jouit de la même solubilité, et contient aussi 3 at. d'eau, qui s'échappent en partie par l'efflorescence et entièrement entre 100° et 120°.

Combinaisons de cyanures doubles avec l'ammoniaque. — Le cyanure platineux conserve sa propriété de se combiner avec l'ammoniaque, pour former Pt Gy + NH^3, même lorsqu'il est uni à d'autres cyanures, de sorte que lorsqu'on traite ces combinaisons doubles par l'ammoniaque, chaque atome de cyanure platineux s'empare d'un équivalent d'ammoniaque avec ou sans eau de cristallisation.

Pour produire ces nouvelles combinaisons, ils ont mélangé avec de l'ammoniaque les sels métalliques, qui n'en sont pas précipités, et ont ajouté ensuite du cyanure platinoso-potassique.

Le *cyanure platinoso-niccolique ammoniacal*, Ni Gy + Pt Gy NH^3 + $\dot{H}$, se dépose en cristaux aciculaires violets ou en grains cristallins. Il devient d'un beau rouge vif quand on en chasse l'eau.

Le *cyanure platinoso-cobaltique ammoniacal*, CoGy + PtGyNH^3, est une poudre cristalline rouge chair et anhydre; vers 160° elle perd de l'ammoniaque et devient bleue.

Le *cyanure platinoso-zincique ammoniacal*, ZnGy+PtGyNH^3+$\dot{H}$, se dépose en grands cristaux presque incolores ou légèrement jaune-verdâtre, qui s'effleurissent un peu dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le *cyanure platinoso-cuivrique ammoniacal*, CuGy + PtGyNH^3 + $\dot{H}$, cristallise au bout de quelques heures en aiguilles bleu foncé, qui renferment de l'eau de cristallisation. Par la dessiccation sur l'acide sulfurique, il n'en reste qu'un atome, et le sel devient d'un bleu plus pâle.

Le *cyanure platinoso-argentique ammoniacal*, AgGy + PtGyNH^3, se précipite en partie immédiatement en écailles cristallines, et le reste cristallise peu à peu en aiguilles presque incolores, qui présentent un cha-

toiement rose chair jaunâtre. Il ne se dissout pas dans l'eau, difficilement dans l'ammoniaque caustique chaude, et n'est pas altéré par les acides dilués bouillants. Quand on le chauffe, il dégage de l'ammoniaque, et l'odeur du cyanogène se fait sentir ; quand on l'expose dans l'eau à l'action du chlore, la couleur de la surface passe successivement au vert, au bleu, et finalement au noir.

Sels antimoniques. — Dans la séance du 10 octobre 1846 de l'Académie des sciences de Paris, M. *Péligot* a communiqué un coup d'œil général sur les sels antimoniques qu'il a examinés, et dont nous avons encore à attendre une description plus détaillée ; ces sels sont : les sulfates $\dddot{\bar{S}}b\,\dddot{S}^4\,\dot{\bar{H}}$, $\dddot{\bar{S}}b\,\dddot{S}^2$, $\dddot{\bar{S}}b\,\dddot{S}$, $\dddot{\bar{S}}b^2\,\dddot{S}$, et les sels suivants ; $\dddot{\bar{S}}b^2\,\overset{:\cdot:}{\bar{N}}$, $\dddot{\bar{S}}b\,\dddot{\bar{C}}^2+\dot{\bar{H}}$, $3\dot{K}\,\dddot{\bar{C}}^2+\dddot{\bar{S}}b\,\dddot{\bar{C}}+8\dot{\bar{H}}$, $\dddot{\bar{S}}b\,\overset{:\cdot:}{Tr}^4+9\dot{\bar{H}}$, $\dddot{\bar{S}}b\,\overset{:\cdot:}{Tr}^2$, $\dot{K}\,\overset{:\cdot:}{Tr}^2+\dddot{\bar{S}}b\,\overset{:\cdot:}{Tr}^2+4\dot{\bar{H}}$.

Le but de M. *Péligot*, en faisant l'exposition des compositions de ces sels, était de prouver que ces combinaisons ne s'accordent pas avec une loi que j'ai établie sur le rapport qui existe dans les sels entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, tandis qu'elles s'accordent avec elle, si l'on envisage l'oxyde antimonique comme étant composé d'un radical particulier, l'antimonyle Sb^2O^2 (comparez Rapport 1846, p. 111) ; mais il ajoute en terminant que la théorie des radicaux oxygénés n'est applicable qu'autant que cette loi existe.

Entrons dans quelques détails sur cette loi. Les premières séries de mes expériences sur les proportions déterminées m'avaient conduit, en 1811, à conclure des faits, que j'avais recueillis jusqu'alors, la loi empirique, que lorsque deux corps oxydés se combinent, *ils contiennent l'un et l'autre la même quantité d'oxygène, ou bien que l'oxygène de l'un est un multiple entier de l'oxygène de l'autre.* Le grand nombre d'analyses que j'avais faites dans le courant de plusieurs années ne m'avait offert que deux exceptions à cette loi, dans les nitrates cuivriques et plombiques basiques. Ne pouvant pas considérer l'ammoniaque comme une base qui pût se réduire à l'état métallique, comme la potasse et la soude, sans contenir de l'oxygène, j'estimais la nouvelle loi comme suffisamment établie, pour être fondé à envisager le nitrogène comme un oxyde de l'hydrogène, et de cette manière les exceptions rentraient dans la loi. Les expériences de *H. Davy*, qui ont montré que le potassium séparait de l'ammoniaque plus d'hydrogène qu'il n'en contient, ce qui portait à croire à une disparition du nitrogène, semblaient confirmer la loi, qui acquit ainsi une certaine importance. Maintenant nous savons que cette conclusion était erronée, mais, dans l'état où était la science alors, il était impossible de le concevoir. En suivant l'ordre que je m'étais tracé pour mes expériences, j'ai passé ensuite à l'analyse de l'acide phosphorique et de l'acide arsenique, et à celle de leurs sels, et je n'ai pas tardé à reconnaître

que le rapport entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide était de 2 à 3 et quelquefois de 4 à 5. La loi est alors tombée. Mais, pendant ce temps, les idées atomistiques avaient pris plus de développement, et l'on était arrivé à reconnaître que lorsque des atomes d'oxydes différents se combinent d'après les lois de combinaisons ordinaires, les proportions d'oxygène étaient, dans le plus grand nombre des cas, conformes à la loi, mais qu'elles présentaient cependant plusieurs exceptions, dont la cause est claire et évidente maintenant.

Plus de trente ans se sont écoulés depuis que cette loi naturelle n'a été considérée que comme l'expression empirique de ce qui a lieu dans le plus grand nombre des cas, lorsque tout d'un coup M. *Péligot* la fait revivre comme loi, pour servir d'appui à l'idée que le premier oxyde de certains métaux doit être considéré comme un radical métallique composé. Cette idée ne pourra jamais être adoptée par la science tant que cette dernière conservera une ombre de logique.

IODURE ANTIMONIQUE BASIQUE. — M. *Buchner* jun. (1) a montré que la poudre jaune qu'on obtient quand on traite par l'eau l'iodure antimonique pulvérisé, et que M. *Brandes* et M. *Bœttger* croyaient être $\overline{\mathrm{Sb}}^2\overline{\mathrm{I}}$, est le même iodure basique, $\overline{\mathrm{Sb}}\overline{\mathrm{I}}^3 + 5\dddot{\overline{\mathrm{Sb}}}$, que M. *Stein* a obtenu à l'état cristallisé, en traitant le tartrate antimonico-potassique par la teinture d'iode. (Rapport 1844, p. 131.)

CHLORURE CHROMIQUE BASIQUE. — M. *Péligot* (2) a ajouté quelques observations sur le chlorure chromique, à celles qui ont été mentionnées dans le Rapport précédent, p. 145; elles ne signalent au fond aucun fait nouveau, mais elles sont destinées à confirmer sa manière de voir sur la composition de $\overline{\mathrm{Cr}}\overline{\mathrm{Cl}}^3 + 2\dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$, qu'il considère comme étant composé de $\overline{\mathrm{Cr}}\mathrm{O}^2\overline{\mathrm{Cl}}$, c'est-à-dire d'un atome d'oxyde chromique dans lequel 1 at. d'oxygène est remplacé par 1 équiv. de chlore, et sur celle de $2\overline{\mathrm{Cr}}\overline{\mathrm{Cl}}^3 + \dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$, qu'il représente par $\overline{\mathrm{Cr}}\mathrm{O}\overline{\mathrm{Cl}}^2$, c'est-à-dire par un oxyde dans lequel 2 at. d'oxygène sont remplacés par du chlore, ou bien peut-être plutôt par un chlorure dans lequel 1 at. de chlore est remplacé par de l'oxygène. Ce sont des fantaisies en faveur des idées métaleptiques, d'après lesquelles on pourrait aussi admettre, sans commettre une absurdité, que 5 at. de chrome $\overline{\mathrm{Cr}} + 3\mathrm{Cr}$ sont un oxyde, un sulfure ou un chlorure, dans lequel 3 at. d'oxygène, de soufre ou de chlore sont remplacés par du chrome.

Le mémoire se termine par quelques expériences sur le peu de solubilité de $\overline{\mathrm{Cr}}\overline{\mathrm{Cl}}^3$.

ANALYSES CHIMIQUES. — ANALYSES DE L'AIR ET DE MÉLANGES DE GAZ COMBUSTIBLES. — Nous avons vu à la page 33, à l'occasion des gaz des

(1) Buchner's Rep., 2e R., XLIII, 358.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 294.

hauts-fourneaux, que M. *Bunsen* et M. *Playfair* ont employé pour l'analyse de ces gaz une méthode de les brûler avec l'oxygène, qui laisse très peu à désirer. Je donnerai ici un court extrait de cette méthode.

Ils ont employé pour ces analyses un tube de verre de 18 à 19 pouces de longueur, 0,6 pouce de diamètre intérieur et de 0,8 pouce de diamètre extérieur. L'une des extrémités est fermée à la lampe, et laisse passer deux fils de platine de la grosseur d'un crin, et disposés de manière à permettre de faire passer une étincelle électrique de l'un à l'autre dans le tube. A l'extérieur, le tube porte, d'un côté, une division en millimètres, gravée dans le verre par de l'acide fluorhydrique gazeux, qui, comme l'on sait, donne des raies opaques faciles à voir, tandis que l'acide liquide donne des raies polies plus difficiles à distinguer. Pour faire cette division l'on recouvre le tube d'une couche de cire et de térébenthine; puis on trace les divisions avec une bonne machine à diviser, et l'on introduit ensuite le tube dans un cylindre en plomb, au fond duquel se trouve un mélange d'acide sulfurique et de spath fluor, qu'on chauffe légèrement.

Pour déterminer la capacité du tube en volumes, on y verse une petite mesure connue de mercure, en ayant soin qu'il ne reste pas de bulles entre le verre et le mercure, et l'on marque l'élévation du mercure; on continue de la même manière jusqu'à ce qu'on arrive au bout de la division. On fait ensuite pour chaque mesure de mercure successive une table de correction, qui donne en volume la valeur de chaque millimètre de la division, de manière à corriger les inégalités du diamètre intérieur du tube.

Lorsqu'il s'agit de déterminer le volume du gaz ou la hauteur du mercure, l'on a toujours affaire avec une surface de mercure convexe. Cette convexité varie suivant le diamètre et produit à la lecture une erreur dont on ne peut pas tenir compte dans le calcul au moyen d'une formule.

Voici comment M. *Bunsen* s'y est pris pour écarter cette erreur : il prenait la hauteur du sommet de la convexité, introduisait ensuite une ou deux gouttes de chlorure mercurique dilué, de manière à recouvrir la surface du métal et à engendrer du chlorure mercureux qui fait disparaître la répulsion entre le métal et le verre, et communique ainsi au mercure une surface plane, puis lisait de nouveau la division et déterminait de combien il fallait augmenter le volume du gaz ou diminuer la hauteur du mercure, résultant de la première lecture au sommet de la convexité. En répétant cette expérience une ou deux fois avec soin, on obtient pour les différentes parties du tube la correction qu'il faut introduire dans la table pour la lecture de la division au sommet du ménisque convexe. Pour éviter l'erreur qui résulte de ce que l'on porte l'œil trop haut ou trop bas en lisant la division, le tube est muni d'un petit miroir mobile, le long de la division, et que l'on place à l'endroit où la lecture doit se faire; si

maintenant on porte l'œil à la hauteur convenable pour que la division, qui est tangente au ménisque dans le miroir, divise l'iris en deux parties égales, on est sûr d'éviter complétement l'erreur due à la parallaxe. M. *Bunsen* a rappelé à cette occasion la nécessité d'éviter la présence de toute bulle d'air entre le tube et le mercure, et recommande, pour en éviter la formation, de verser le mercure bien sec dans un entonnoir dont le tube effilé se prolonge jusqu'au fond du tube gradué ; le mercure, s'élevant ainsi graduellement, chasse l'air devant lui.

Lorsqu'on fait détonner des mélanges de gaz dans le tube, il ne faut pas que l'extrémité inférieure du tube soit libre, parce que sans cela il peut arriver facilement que l'explosion en fasse sortir du gaz. Pour boucher l'ouverture, il recommande de mettre une lame de caoutchouc au fond de la cuve à mercure, et d'appuyer fortement l'ouverture du tube sur cette lame pendant la détonnation. Si, avant d'introduire le caoutchouc dans le mercure, on le plonge dans une dissolution de chlorure mercurique, il s'y forme à la surface du chlorure mercureux, et le mercure s'applique complétement contre la surface, surtout si on l'introduit lentement, de sorte qu'on est sûr de ne pas entraîner de l'air dans le mercure.

Lorsque, par la détonnation, il se forme des matières dont le volume doit être déterminé en les enlevant par des réactifs, on emploie ces derniers à l'état solide sous la forme d'une boule de la grosseur d'une balle de pistolet ordinaire, que l'on fixe à un fil de fer mince. Si le réactif est fusible, on le fond dans un moule à balles de pistolet, et pendant qu'il est liquide on y introduit le fil de fer, au bout duquel on a pratiqué un crochet, et le réactif se solidifie autour du crochet. C'est sous cette forme qu'on emploie le chlorure calcique pour absorber l'eau, et la potasse pour absorber l'acide carbonique. On conserve ces boules dans des flacons bouchés à l'émeril et dont on graisse le bouchon, et pour s'en servir on les fait passer, à l'aide du fil de fer, dans le tube, au-dessus de la surface du mercure. Mais, comme le fil lui-même introduirait de l'air dans le tube le long de sa surface, il faut que cette dernière soit parfaitement métallique ; dans ce but, on l'amalgame à la surface avec du mercure contenant un peu de potassium, et l'on a soin de tenir, pendant l'absorption, l'extrémité du fil sous le bain de mercure.

Si, avant la détonnation, l'on est dans le cas de déterminer l'acide carbonique dans un mélange, il peut se faire qu'il se détache de la boule de potasse quelques fragments de potasse qui se fixent contre les parois intérieures du tube, et qui, après la détonnation dans le même tube, absorberaient une partie de l'acide carbonique engendré. Il vaut donc mieux faire la première détermination d'acide carbonique dans un tube spécial, et faire passer ensuite le gaz dans le tube à détonnation.

Quand un mélange de gaz doit être analysé par la détonnation, et qu'il renferme du gaz oléfiant, il est difficile ensuite d'arriver par le calcul à un résultat exact, de sorte qu'il est plus convenable de l'enlever auparavant par des matières qui peuvent l'absorber. J'ai déjà dit plus haut, p. 35, que M. *Bunsen* détermine la quantité de ce gaz en faisant passer le mélange dans du chlorure antimonique. Mais il peut se présenter des cas où cette méthode n'est pas applicable, et qui exigent l'éloignement de ce gaz dans le tube au moyen de l'absorption.

Dans ce but, il prépare une boule avec un mélange de poussière de coke et de charbon de terre, comme pour l'élément de charbon de sa pile, la fixe à un fil de platine, et la chauffe au rouge dans la flamme du chalumeau, ensuite il l'imbibe d'une dissolution de sucre, en chasse l'eau par la chaleur, et chauffe la boule dans la flamme intérieure du chalumeau jusqu'à ce que le sucre soit entièrement carbonisé. Cela posé, il fait absorber à cette boule un demi-gramme d'un mélange contenant 1 p. d'acide sulfurique anhydre et 2 p. d'acide sulfurique concentré, ce qui s'effectue sans qu'elle devienne humide à la surface, et l'introduit ensuite dans le mélange de gaz, où elle absorbe le gaz oléfiant. Si, après l'avoir retirée du mélange, elle continue à fumer à l'air, c'est une preuve qu'elle contenait suffisamment d'acide sulfurique pour absorber le gaz et qu'elle en renferme encore un excès. Mais, dans cette opération, il s'évapore un peu d'acide sulfurique anhydre dans le mélange, et il se forme quelquefois un peu d'acide sulfureux, qui doivent être enlevés tous deux. Dans ce but, on y introduit une autre boule de gypse mélangé avec de l'hyperoxyde plombique pur, dans laquelle on fixe un fil de fer ou de platine pendant qu'on la moule, et dont on chasse ensuite l'eau hygroscopique. Lorsqu'elle est dans le mélange, l'acide sulfurique se combine avec l'eau du gypse, l'acide sulfureux avec l'hyperoxyde, et de cette manière tous deux sont absorbés.

Pour s'assurer de l'exactitude de cette méthode, qui repose principalement sur des changements de volumes de gaz et sur les mesures de ces volumes, M. *Bunsen* a fait un grand nombre d'analyses de l'air atmosphérique, dont les détails sont décrits et dans lesquelles les variations ne commencent qu'à partir des 10 millièmes; l'oxygène, après la déduction de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, s'élevait à 20,81 à 20,95 du volume de l'air. Quand le diamètre intérieur du tube était plus petit que 0,6 pouce, les expériences donnaient toutes un peu plus d'oxygène, de 21,01 à 21,08; et quand le diamètre était plus grand que 0,6 pouce, le résultat restait le même qu'à 0,6 pouce de diamètre.

Les limites de ce Rapport ne me permettent pas, après avoir indiqué la méthode de M. *Bunsen*, d'entrer dans les détails des calculs nécessaires pour interpréter le résultat des détonnations de l'oxygène avec des mélanges

de nitrogène, d'hydrogène, d'hydrogène carboné (CH^4) et d'oxyde carbonique, pour lesquels je dois renvoyer le lecteur qui voudrait les consulter au Mémoire original de MM. *Bunsen* et *Playfair*; ce Mémoire a été cité à la page 33.

DÉTERMINATION DU NITROGÈNE. — MM. *Erdmann* et *Marchand* (1) ont attiré l'attention sur les précautions qui doivent être prises lorsque, dans une analyse par combustion, l'on détermine le nitrogène directement en réduisant le gaz et en le mesurant, surtout lorsqu'on opère sur des matières dans lesquelles le nitrogène se trouve à l'état oxydé, comme, par exemple, dans les acides nitriques copulés. Une précaution importante est d'introduire dans le tube, devant le mélange avec l'oxyde cuivrique, une couche d'oxyde cuivrique pur, puis par-dessus un lit de 3/4 de pouce de cuivre, provenant d'oxyde cuivrique réduit par l'hydrogène, et enfin une couche de 5 pouces de tournures de cuivre bien métalliques et décapées; toutes ces couches doivent être maintenues en incandescence pendant que le gaz les traverse. Je passerai les autres détails sous silence; ils ont pour but de prouver que la modification qu'ils ont introduite à la méthode de M. *Dumas* pour déterminer le gaz nitrogène donne des résultats tout aussi exacts que celle qui consiste à convertir le nitrogène en ammoniaque et chlorure platinico-ammonique, et qui est connue sous le nom de méthode de Will.

Pour chasser les dernières traces de nitrogène, ils préfèrent employer le bicarbonate sodique, malgré la grande quantité d'eau qu'il contient, au lieu de carbonate plombique, qui peut renfermer de l'acétate plombique quand on emploie de la céruse. Mais, lorsqu'il s'agit d'expériences de ce genre, ne serait-il pas plus convenable de préparer le carbonate plombique directement par voie humide en prenant les précautions nécessaires pour qu'il ne contienne pas de substances étrangères.

M. *Melsens* (2) a aussi fait quelques observations sur ce sujet pour faire connaître les précautions qu'il observe dans ces analyses.

M. *Kemp* (3) a attiré l'attention sur un inconvénient que présente la méthode de M. *Will* pour déterminer le nitrogène, qui consiste en ce que la soude qui se trouve dans les parties postérieures du tube dégage tellement d'eau en se combinant avec l'acide carbonique, que la soude, dans la portion antérieure du tube qui absorbe cette eau, prend la consistance d'une crème, et est facilement poussée hors du tube, ou intercepte le passage du gaz. Il recommande, pour éviter cet inconvénient, de composer le mélange de 1 p. d'hydrate sodique et 4 p. de chaux, au lieu de

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 151.
(2) Ibid., p. 153.
(3) Chemical Gazette, n° 98, p. 454.

1 p. de soude et 2 p. de chaux. Dans la méthode de M. *Will*, où l'on commence l'opération par la partie antérieure du tube, on n'est pas exposé à cet inconvénient; mais il est, en effet, plus rationnel de disposer l'opération de manière que l'ammoniaque n'ait pas à passer par les parties incandescentes du tube, où elle peut être décomposée En attendant, les expériences de MM. *Will* et *Varrentrapp* ont montré que le danger d'une décomposition de ce genre est pour ainsi dire nul.

M. *Kemp* a aussi appelé l'attention sur une autre cause d'erreur qui peut résulter de la présence d'autres opérations qui développent de l'ammoniaque, pendant que l'on évapore la dissolution acide de sel ammoniac. Il faut éviter avec soin l'absorption des vapeurs ammoniacales ambiantes.

DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DE TRACES D'AMMONIAQUE. — M. *Wackenroder* (1) a indiqué un moyen pour découvrir la présence de très petites quantités d'ammoniaque. Le moyen ordinaire, qui consiste à mélanger la substance avec de la chaux ou de la potasse, et de tenir au-dessus du mélange une baguette de verre humectée avec de l'acide nitrique concentré, mais non fumant, accuse, par les fumées de nitrate ammonique qui se forme, de très petites quantités d'ammoniaque; cependant tous ceux qui ont fait cette expérience ont dû observer que, dans certains cas où cette réaction ne s'était pas présentée, il restait encore quelques doutes. Voici ce que M. *Wackenroder* conseille en pareille circonstance : on place le mélange avec l'hydrate calcique ou potassique sur un verre de montre, en ne le remplissant tout au plus qu'à la moitié, puis on recouvre le verre de montre avec du papier à filtre, sur lequel on verse une goutte ou deux de sulfate cuivrique dilué, ou d'un sel manganeux, et enfin l'on pose par-dessus une plaque de verre. L'ammoniaque qui se dégage peu à peu se condense dans l'humidité du papier, bleuit le sel cuivrique, et jaunit on brunit le sel manganeux par la formation d'oxyde manganico-manganeux. Le but de cette opération est de rassembler peu à peu le dégagement d'ammoniaque, lorsqu'il est trop faible pour pouvoir être apprécié sur-le-champ.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — M. *Brunner* (2) a fait observer que les méthodes qui ont été indiquées pour déterminer la quantité d'acide carbonique dans les carbonates, reposent toutes sur la perte de poids qui résulte de l'éloignement de l'acide carbonique, et qu'aucune méthode n'a été proposée pour recueillir et peser directement l'acide carbonique chassé.

M. *Brunner* a inventé un appareil, dont la description nécessiter it

(1) Archiv. der Pharm., XLVIII, 30.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 272.

une figure, à l'aide duquel le gaz qui se dégage se sèche d'abord en passant sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique, et se rend ensuite dans un tube qui renferme de la chaux caustique non complétement convertie en hydrate. Pour chasser ensuite l'excès d'acide carbonique retenu par la liqueur qui le dégage, on la chauffe légèrement en y faisant passer un courant d'air atmosphérique, exempt d'acide carbonique, avec une vitesse de 2 bulles par seconde. La chaux absorbe l'acide carbonique complétement, de sorte que l'air qui en sort ne trouble pas l'eau de chaux à travers laquelle on le fait passer.

1,771 gr. de carbonate potassique, récemment calciné, a augmenté le poids de la chaux de 0,564 gr. d'acide carbonique. D'après le calcul, on doit obtenir 0,56396 gr. d'acide carbonique.

Cette méthode est excellente, et doit conduire à une exactitude bien plus grande que les méthodes ordinaires.

Recherche du brome dans l'iodure potassique. — Depuis que le prix de l'iode en France s'est élevé à six à sept fois la valeur qu'il avait anciennement, on a commencé à falsifier l'iodure potassique par du bromure potassique et même par du nitrate sodique. M. *Guibourt* (1) a montré que le chlorure mercurique fournit un moyen facile pour découvrir cette fraude. Le chlorure mercurique ne précipite pas le bromure potassique, et donne un précipité rouge avec l'iodure potassique. Lorsqu'on verse une dissolution de ce sel mercurique dans le mélange des deux sels potassiques en question, on obtient, en vertu de la présence du brome, un précipité jaune qui se redissout, mais, en continuant à ajouter du réactif, le précipité devient persistant et prend la couleur de la litharge. L'iodure pur donnerait un précipité rouge ; et si l'on continue la précipitation, on obtient de l'iodure mercurique, qui ne tarde pas à devenir rouge.

Une méthode encore plus sûre, qui a été indiquée par M. *Personne* (2), est la suivante : On mélange la dissolution de l'iodure suspect avec un excès de sulfate cuivrique, et on y fait passer ensuite un courant d'acide sulfureux qui précipite de l'iodure cuivreux, tandis que le brome reste dissous. L'iodure cuivreux, après avoir été lavé, séché et pesé, fait connaître le poids de l'iode. Si ensuite on mélange la liqueur filtrée avec une nouvelle portion de sel cuivrique, et qu'on la chauffe tout en y faisant passer un courant d'acide sulfureux tant qu'il s'y forme un précipité, on obtient à son tour le bromure cuivreux, qu'on lave, sèche et pèse. Quand on veut simplement se borner à constater la présence du brome, on verse dans un tube à réaction un peu de la liqueur qui s'est écoulée de l'iodure cuivreux, on y ajoute un peu d'éther et d'eau de chlore, on

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 79.
(2) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 279.

agite, et l'éther qui se sépare ensuite par le repos est coloré en jaune rouge par le brome dissous.

Essai pour reconnaitre la pureté de l'iodure potassique. — M. *Berthet* (1) a essayé de trouver une méthode à l'aide de laquelle on pût apprécier la pureté des iodures. Elle est fondée sur la réaction que produit un iodate sur le mélange de la dissolution d'un iodure avec de l'acide sulfurique libre : en présence de 1 at. d'iodate et de 5 at. d'iodure, tout l'iode se précipite et l'acide sulfurique retient dans la dissolution les bases des deux sels.

Si l'on dissout dans l'eau une quantité connue d'iodure potassique, qu'on mélange la dissolution avec plus d'acide sulfurique qu'il n'est nécessaire pour saturer la potasse, et qu'on y verse ensuite une liqueur titrée d'iodate sodique, tant qu'il se forme un précipité, on peut calculer, au moyen de la quantité d'iodate sodique employé, quelle était la quantité d'iodure potassique dissous et par conséquent la proportion de sel étranger que la dissolution contenait.

Cette méthode est meilleure en apparence qu'en réalité ; car, en premier lieu, on ne peut pas savoir quand la précipitation est achevée, à moins de chauffer de temps en temps la liqueur pour chasser l'iode libre et d'attendre le moment où elle devient incolore, et, en second lieu, lorsque l'iodure est mélangé avec des bromures ou des chlorures, ces derniers sont également décomposés par l'acide iodique.

Essai de l'acide cyanhydrique. — M. *Taylor* (2) a proposé la réaction suivante, pour accuser la présence d'acide cyanhydrique dans des recherches médico-légales : On verse quelques gouttes de la liqueur à examiner dans un verre de montre, que l'on recouvre d'un autre verre de montre humecté avec une dissolution de nitrate argentique. Au bout de quelque temps il se forme sur le verre supérieur des flocons blancs de cyanure argentique. Si le volume de la liqueur est plus considérable, on verse cette dernière dans un flacon à large ouverture, dans lequel on suspend, près de la surface du liquide, un verre de montre contenant un peu de nitrate argentique. Il vaudrait mieux, dans ce cas, verser la liqueur dans une cornue, mettre un peu du sel argentique dans le récipient, et y chasser tout l'acide cyanhydrique à l'aide d'une douce chaleur.

Pour s'assurer que le précipité blanc est du cyanure argentique, M. *Austin* (3) recommande de mélanger 1/2 grain de ce précipité avec un peu d'oxyde ferrique et de carbonate potassique, et de fondre le mélange dans une cuillère de fer ou de platine. On dissout ensuite la masse dans une demi-once d'eau, on sature l'alcali libre avec de l'acide

(1) Revue scientif. et ind., XXIV, 394.
(2) Journ. de Chim. méd., 3e sér., II, 329.
(3) Chemical Gazette, n° 87, p. 220.

chlorhydrique, et l'on mélange une partie de la dissolution avec un sel cuivrique qui produit du cyanure cuivrico-potassique brun, et l'autre partie avec une dissolution de chlorure ferrique, qui y fait naître du bleu de Prusse.

Je ferai observer à cette occasion que, par cette méthode de convertir le cyanure argentique en cyanure ferroso-potassique, une grande partie du cyanogène est détruite en servant à réduire l'oxyde ferrique et la potasse à l'état métallique. Il vaut mieux employer dans ce but de la limaille de fer, et au lieu de carbonate potassique du formiate ou de l'acétate potassique.

DISTINGUER LA BARYTE DE LA STRONTIANE. — M. *Chapman* (1) a indiqué la méthode suivante pour distinguer la baryte de la strontiane : On fond dans la boucle d'un fil de platine, à la flamme extérieure du chalumeau, un peu de carbonate sodique avec une trace d'hyperoxyde manganique, et ensuite on dissout dans la perle autant du sulfate terreux qu'elle en peut dissoudre. Avec le sel barytique, elle conserve sa couleur verte ou bleue, parce qu'il se forme du manganate barytique; mais avec le sulfate strontique, il ne se forme pas de manganate, et la perle devient gris foncé ou brune par le refroidissement.

Par la voie humide on peut arriver au même résultat, en fondant le sulfate terreux dans une cuillère de platine avec 3 à 4 p. de chlorure calcique, dissolvant la masse dans un peu d'eau, décantant la dissolution claire dans un tube à réaction, et ajoutant ensuite un peu de chromate potassique. Ce sel précipite du chromate barytique, mais ne précipite ni la strontiane ni la chaux.

SÉPARER L'ALUMINE D'AVEC L'OXYDE FERRIQUE. — M. *Knop* (2) a trouvé que lorsqu'il s'agit de séparer l'alumine d'avec l'oxyde ferrique au moyen de l'hydrate potassique, si on ajoute un peu de sulfhydrate ammonique, de manière à convertir l'oxyde ferrique en sulfure ferrique, il ne s'en dissout pas trace dans la potasse. On attend que le sulfure ferrique se soit déposé, et lorsque la liqueur est d'un jaune pur, on précipite l'alumine, qui présente une entière blancheur, surtout si l'on sursature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on précipite ensuite l'alumine par le sulfhydrate ammonique, selon l'indication de MM. *Malaguti* et *Durocher*. (Voy. p. 50.)

ESSAI DE LA PURETÉ DE L'HYPEROXYDE MANGANIQUE. — M. *Levol* (3) reconnaît la pureté du manganèse du commerce de la manière suivante : 1 at. d'hyperoxyde manganique, $\ddot{M}n$, produit avec l'acide chlorhydrique

(1) Chemical Gazette, n° 91, p. 299.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIX, 58.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., X, 26.

une quantité de chlore suffisante pour convertir 2 at. de chlorure ferreux en 1 at. de chlorure ferrique.

On se procure une dissolution acide de 2 poids atomiques de fer dans de l'acide chlorhydrique, et l'on fait passer dans cette dissolution de chlorure ferreux le chlore que dégage 1 p. at. de manganèse, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique. Comme le manganèse du commerce n'est jamais de l'hyperoxyde pur, il reste toujours du chlorure ferreux en excès. On détermine cet excès au moyen d'une dissolution titrée de chlorate potassique, que l'on verse goutte à goutte dans le chlorure jusqu'à ce qu'une bande de papier de tournesol, plongée dans la liqueur, soit décolorée par le chlore mis en liberté ; on calcule ensuite la quantité de chlorure ferreux qui était en excès, et de là la quantité de chlore qu'a fourni le manganèse. Quant aux détails, je dois renvoyer au mémoire original.

SÉPARER LE MANGANÈSE D'AVEC LE COBALT. — Dans le Rapport précédent, p. 151, j'ai mentionné la méthode de M. *Cloez* pour séparer le manganèse d'avec le cobalt, qui consiste à les précipiter tous deux par du sulfure calcique, $\overset{''}{\overset{'''}{Ca}}$, et à dissoudre le sulfure cobaltique dans un excès du réactif.

M. *Barreswil* (1) a indiqué une autre méthode, qui consiste à mélanger avec du carbonate barytique en excès, la dissolution de ces métaux dans l'acide chlorhydrique, et d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation complète. Le cobalt est précipité par l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur ait acquis un certain degré d'acidité; à partir de ce moment, l'acide libre se sature incessamment par de la baryte, de sorte que la précipitation continue jusqu'à ce que tout le cobalt soit précipité. Le manganèse reste dissous dans la liqueur, et peut en être précipité après la séparation préalable de la baryte par de l'acide sulfurique.

DOSAGE DU FER DANS UNE DISSOLUTION. — M. *Margueritte* (2) a proposé une méthode pour déterminer la quantité de fer contenue dans une dissolution, celle, par exemple, d'un minerai de fer dans l'acide chlorhydrique. On ramène d'abord le sel ferrique à l'état de sel ferreux au moyen d'acide sulfureux, il emploie le sulfite sodique, puis on chasse l'acide sulfureux en excès par l'ébullition. Cela posé, on ajoute à la liqueur une dissolution titrée d'hypermanganate potassique, en ayant soin de s'arrêter dès que la liqueur présente une teinte rose. Sachant que 1 at. d'hypermanganate potassique convertit 10 at. de chlorure ferreux en

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 53.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 244.

5 at. de chlorure ferrique, on peut calculer la quantité de fer contenue dans la liqueur au moyen de la quantité de liqueur titrée employée.

Il serait moins cher et sans doute plus sûr d'employer du chlorate potassique, et, comme dans l'essai du manganèse de M. *Levol*, de continuer à en ajouter jusqu'à ce que la liqueur décolorât une bande de papier de tournesol. La présence du cuivre et de l'arsenic rend cette méthode inapplicable.

MÉTHODE ANALOGUE POUR DOSER L'ÉTAIN. — M. *Cotterau* jun. (1) a essayé de doser l'étain dans une dissolution de chlorure stanneux colorée en bleu par un peu d'acide sulfindigotique, en y versant une dissolution de chlore titrée, jusqu'à ce que l'indigo change de couleur.

M. *Gaultier de Claubry* (2) a fait un essai semblable en employant une dissolution alcoolique d'iode titrée, que l'on continue à ajouter tant que la couleur disparaît. La présence du cuivre est un inconvénient dans les deux cas.

MÉTHODE SEMBLABLE POUR DOSER LE PLOMB. — M. *Domente* (3) a proposé une méthode du même genre pour doser le plomb. On dissout le plomb dans l'acide nitrique, et l'on mélange la dissolution avec de l'hydrate potassique, de manière à redissoudre le précipité. On ajoute ensuite une dissolution titrée de sulfure sodique, $\dot{N}a$, qui a été titrée en déterminant la quantité nécessaire pour précipiter 1 gramme de plomb. Avec cette dissolution, on précipite la liqueur alcaline, tant que le précipité est d'un noir pur. L'étain, l'antimoine et l'arsenic, qui peuvent être dissous dans la potasse, ne se précipitent pas avec le plomb. Quand il y a du zinc, on l'aperçoit dès que le précipité devient blanc. La présence du bismuth s'oppose à l'emploi de cette méthode. Le cuivre se précipite avec le plomb, et nécessite des opérations pour le détail desquelles je renvoie au mémoire original.

PRÉCIPITATION DU PLOMB PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — M. *A. Vogel* (4) recommande, quand on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, de ne pas chauffer ensuite le mélange pour faciliter le tassement du sulfure plombique, parce que lorsque le plomb est précipité, sans excès d'hydrogène sulfuré, de sa dissolution dans l'acide acétique et qu'on le chauffe dans la liqueur, cette dernière en dissout un peu et se trouble de nouveau quand on y fait passer de l'hydrogène sulfuré. Le fait peut être juste, mais il n'en est pas de même du conseil. La précipitation doit être prolongée jusqu'à ce que la liqueur soit saturée d'hydrogène sulfuré, et cette dernière doit être ensuite exposée dans un flacon bouché à une

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 425, 473.
(2) Ibid., p. 537.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 306.
(4) Buchner's Rep., 2e R., XLI, 360.

température voisine de 60°, si l'on veut être sûr qu'il ne se forme pas de sel sulfobasique qui se décompose plus tard pendant le lavage.

DOSAGE DU CUIVRE PAR UNE LIQUEUR TITRÉE.—M. *Pelouze* (1) a décrit une méthode pour précipiter le cuivre avec une liqueur titrée, et qui est applicable à l'analyse des minerais de cuivre, du billon et des combinaisons du cuivre en général. Cette méthode est beaucoup plus sûre que celles que nous avons mentionnées ci-dessus, et a été étudiée à fond par M. *Pelouze*. Le succès qu'elle a eu a occasionné les expériences qui ont été décrites plus haut, et qui avaient pour but de trouver des méthodes analogues pour d'autres métaux.

Le principe de la méthode de M. *Pelouze* consiste à convertir le cuivre en un sel qu'on dissout dans un excès d'ammoniaque caustique et qu'on maintient à une température de 70° à 80°, pendant qu'on y verse une dissolution titrée de sulfure sodique, $\acute{N}a$, jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse. La quantité de la dissolution titrée qui a été employée donne immédiatement la quantité de cuivre qui était dissoute. La température, pendant la précipitation, ne doit pas s'écarter beaucoup de 75°, ni en dessus ni en dessous.

Pour préparer la dissolution de sulfure sodique, on fait passer de l'hydrogène sulfuré lavé, dans une dissolution de soude caustique de 1,33 D, jusqu'à ce que la majeure partie de la soude se dépose à l'état de sulfure sodique cristallisé; la liqueur qui surnage est ordinairement un peu jaunâtre. On décante cette eau-mère, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, puis on les fait égoutter quelques instants. On dissout ensuite 135 à 140 grammes des cristaux incolores dans une quantité d'eau convenable pour que la dissolution ait le volume d'un litre. Il se dépose quelquefois un peu de sulfure plombique noir, provenant d'un peu de sulfate plombique que la soude entraîne pendant les opérations qu'occasionne sa préparation en grand. Lorsque la dissolution s'est clarifiée, on la fait passer, à l'aide d'un syphon, dans un autre flacon.

Pour la titrer, on dissout 1 gr. de cuivre pur dans de l'acide nitrique, on mélange la dissolution avec un grand excès d'ammoniaque, on la chauffe ensuite à 70° ou au plus à 80°, et l'on ajoute la liqueur d'essai, à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Un second essai sert à confirmer l'exactitude du premier. L'on n'arrive pas toutefois à une précision plus grande qu'à 1/2 p. 100 près. Tout l'essai ne dure que huit à quinze minutes. Pendant qu'on chauffe la dissolution, il convient quelquefois de rajouter de l'ammoniaque pour remplacer celle qui s'évapore en produisant une espèce d'ébullition.

Il est bon d'avoir à sa disposition deux liqueurs d'essai, dont la seconde

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 416, XVII, 393.

soit 10 fois plus diluée que la première ; elle sert à précipiter les dernières traces de cuivre.

Lorsqu'on analyse des alliages de cuivre qui contiennent du plomb ou de l'antimoine, les oxydes de ces métaux sont précipités par l'ammoniaque, mais ils entraînent toujours un peu d'oxyde cuivrique. M. *Pelouze* empêche cette précipitation de cuivre, en ajoutant à la liqueur un peu de nitrate plombique, dont l'oxyde plombique, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque, remplace l'oxyde cuivrique qui reste alors dissous.

Quand il se trouve du zinc dans l'alliage, le cuivre est précipité le premier assez exactement et ensuite il se forme un précipité blanc de sulfure zincique. Tant que la liqueur contient du sel cuivrique dissous dans l'ammoniaque, ce précipité blanc ne peut pas se former, et si on les précipite ensemble, on peut ensuite dissoudre le sulfure zincique, du précipité humide, au moyen d'une dissolution de nitrate cuivrique dans l'ammoniaque caustique ; il se forme du nitrate zincique ammoniacal, et le cuivre se combine avec le soufre.

Nous avons déjà vu plus haut, p. 65, que le sulfure de cuivre qui se précipite dans cette opération est un oxy-sulfure $\dot{Cu} + 5\acute{Cu}$, qui était inconnu auparavant et que M. *Pelouze* a découvert à cette occasion.

Quant aux détails des manipulations et aux résultats des analyses qui ont été faites sur des minerais de cuivre, des sels de cuivre, du bronze et des monnaies de cuivre, pour constater l'exactitude de la méthode, je dois renvoyer le lecteur au mémoire original.

DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DU CUIVRE DANS DES ANALYSES MÉDICO-LÉGALES. — M. *Filhol* (1) mélange la matière organique, dans laquelle on soupçonne du cuivre, avec de l'acide sulfurique dilué, fait bouillir, filtre la dissolution, la concentre et y plonge une lame de zinc entourée d'une bande de platine en forme de spirale. Quand la liqueur contient du cuivre, la bande de platine ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule de cuivre.

ESSAI D'ARGENT MERCURIFÈRE. — Lorsque, dans l'essai de l'argent par la voie humide, l'argent contient du mercure, l'on obtient un résultat inexact parce que, bien que le mercure passe dans la dissolution à l'état d'oxyde mercurique, la dissolution de chlorure sodique précipite une combinaison de chlorure mercurique avec le chlorure argentique. M. *Levol* (2) a trouvé que l'on peut prévenir cet inconvénient en ajoutant de l'acétate ammonique. Dans ce but, on mélange la dissolution argentique avec de l'ammoniaque caustique, on y verse ensuite une grande partie de la dissolution de chlorure sodique, puis on sature l'ammoniaque par de l'acide acétique, qui précipite du chlorure argentique, et enfin on achève la

(1) Chemical Gazette, n° 87, p. 220.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 504.

précipitation de la manière ordinaire. Le résultat qu'on obtient de cette manière est exact. M. *Levol* croit qu'il se forme un sel basique d'acétate mercurique ammoniacal, dont l'oxyde mercurique n'est pas précipité par le chlorure sodique.

M. *Gay-Lussac* (1) a confirmé l'exactitude de l'observation, mais il en a rejeté l'explication. Avant la précipitation de la dissolution argentique on peut tout aussi bien la mélanger avec de l'acétate ammonique neutre ou avec l'acétate sodique neutre et obtenir un dosage exact de l'argent ; ce n'est pas la présence de l'ammoniaque, mais bien celle de l'acide acétique, qui est la cause que l'oxyde mercurique reste en dissolution.

SÉPARER QUANTITATIVEMENT L'ÉTAIN D'AVEC L'ARSENIC. — La séparation quantitative de l'étain d'avec l'arsenic a été jusqu'à présent une des plus grandes difficultés analytiques, et l'on ne possédait point de méthode parfaitement rigoureuse. M. *Levol* (2) en a indiqué une qui semble jusqu'à un certain point remplir le but. Il a trouvé que l'étain, qui contient 1/20 ou au plus 1/12 d'arsenic, retient tout l'arsenic sous la forme d'arséniate stannique, quand on l'oxyde au moyen de l'acide nitrique, et que l'acide ne dissout ni étain ni arsenic.

Cette combinaison ressemble, après la dessiccation, à du verre grossièrement concassé et devient noire par la calcination.

On place cette combinaison dans une nacelle que l'on chauffe au rouge obscur dans un tube de verre à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène préalablement dépouillé, par son passage dans une dissolution de nitrate argentique, de l'arsenic libre qu'il pourrait entraîner. La réduction s'opère facilement et l'arsenic qui sublime se dépose en couche miroitante sur les parties plus froides du tube. L'étain réduit forme de petites boules fondues. Quand l'opération est terminée, on coupe la partie du tube où se trouve l'arsenic, on la pèse, on enlève l'arsenic en le dissolvant, et l'on pèse de nouveau le tube vide, qui fait connaître le poids de l'arsenic.

On dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique l'étain arsénifère réduit, et l'on fait passer le gaz d'abord dans de la potasse caustique, pour retenir l'acide chlorhydrique, et de là dans une dissolution de nitrate argentique neutre, qui dissout l'arsenic tandis que l'argent se précipite. Il reste toujours une petite quantité d'hydrure arsenique insoluble, qu'on lave et dissout alors dans l'acide nitrique. Cela posé, on mélange la dissolution avec la dissolution argentique, on précipite l'argent par du chlorure sodique et ensuite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré ; il ne reste plus enfin qu'à laver, sécher et peser le précipité comme étant $\overset{'''}{\text{As}}$.

Je crois que l'on obtiendrait une plus grande exactitude en suivant cette

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 232.
(2) Ibid., XVI, 493.

méthode, si l'on faisait passer l'hydrogène arseniqué sur du cuivre incandescent, réduit par l'hydrogène et d'un poids connu, et si l'on ne déterminait à l'état de $\overset{'''}{As}$ que la petite quantité d'hydrure arsenique solide qui constitue le résidu insoluble.

M. *Levol* utilise aussi cette méthode pour déterminer l'arsenic dans du cuivre arsénifère. Dans ce but, il mélange la dissolution cuivrique avec une dissolution d'oxyde stanneux dans l'acide nitrique, fait bouillir le mélange jusqu'à ce que l'arséniate stannique soit entièrement précipité et traite ensuite ce dernier comme il a été dit. Mais il ne fait point observer les inconvénients qui doivent résulter de ce qu'il se précipite de l'oxyde cuivrique avec l'oxyde stannique.

Il prétend que la même méthode est encore applicable lorsque l'étain se trouve réuni à de l'antimoine et à de l'arsenic, et pour le métal des cloches. Mais il a traité ce sujet assez brièvement et paraît n'avoir pas eu égard à l'hydrogène antimonié qui doit nécessairement accompagner le gaz lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique, l'étain réduit qui contient de l'antimoine et l'arsenic, circonstance qui ne peut manquer d'occasionner des difficultés dans l'opération.

PRÉCIPITATION DE L'ACIDE ARSENIQUE. — M. *Levol* (1) a aussi attiré l'attention sur l'emploi de l'arséniate magnésico-ammonique pour la précipitation de l'acide arsenique, qui paraît surtout avantageux lorsqu'il s'agit de séparer quantitativement l'acide arsenique d'avec l'acide arsénieux. Les inconvénients qui peuvent résulter d'un excès de sel magnésique employé n'ont pas été mentionnés.

DISTINGUER LES TACHES D'ARSENIC D'AVEC CELLES D'ANTIMOINE. — M. *Cotterau* (2) a indiqué un moyen de distinguer les taches d'arsenic d'avec celles de l'antimoine, dans l'essai de Marsh. On place dans une tasse quelques morceaux de phosphore et on la recouvre avec la soucoupe sur laquelle se trouvent les taches. Les taches d'arsenic disparaissent au bout de quatre à cinq heures, tandis que celles d'antimoine persistent sans altération pendant plusieurs semaines, bien qu'elles finissent aussi par disparaître à la longue.

Est-ce que cette réaction serait due à l'ozone engendré qui oxyderait l'arsenic en peu de temps et l'antimoine seulement au bout d'un espace de temps plus considérable ?

APPAREILS. — EUDIOMÈTRE DE M. GOLDMANN.—M. *Goldmann* (3) a décrit un instrument sous le nom de *Eudiomètre destiné à la détermination de l'air exhalé par les plantes*, dont le seul but est de mesurer le

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 501.
(2) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 330.
(3) Pogg. Ann. LXVII, 293.

volume d'acide carbonique absorbé par de l'eau de chaux, comparativement avec le volume de gaz restant. Cet instrument ne conduit en aucune façon au but qu'on se propose, car on y fait passer le gaz à travers l'eau dont le pouvoir absorbant n'est point pris en considération, et tous ceux qui ont la moindre habitude des analyses eudiométriques arriveront à un résultat beaucoup plus sûr sans avoir recours à un instrument spécial.

Cuve a mercure de M. Longet. — M. *Longet* (1) a donné la description d'une cuve à mercure qui requiert moins de mercure que les cuves ordinaires. Cette cuve a la forme d'un parallélipipède et est creusée dans une pièce de chêne épaisse. Le fond est recouvert d'une plaque de verre dépolie dont une des extrémités est entaillée; à cette entaille correspond dans le bois une excavation un peu plus profonde. Au lieu de cloches on se sert de flacons de verre, à bouchons usés à l'émeril, dont le fond a été enlevé et dont les bords ont été usés de manière à pouvoir s'appliquer hermétiquement sur la plaque de verre. Pour remplir un semblable flacon avec du mercure, on l'appuie fortement sur la plaque de verre, on verse le mercure par en haut, et quand il est plein on le bouche avec un bouchon de verre un peu graissé. Dans cet état de chose on n'a besoin que d'une quantité de mercure suffisante pour couvrir le fond de la cuve, de manière à faire cheminer la cloche jusqu'à l'entaille dans laquelle on introduit le tube de dégagement du gaz. A mesure que le flacon se remplit de mercure on retire ce dernier à l'aide d'un robinet de fer, et on l'emploie pour remplir un autre flacon. La possibilité de faire beaucoup avec de petits moyens est dans les sciences d'une importance bien plus grande que ne le croient ceux qui pensent qu'il ne vaut pas la peine de s'occuper de recherches scientifiques sans être muni d'appareils parfaits et dispendieux.

Nettoyage des cornues. — M. *Reinsch* (2) recommande comme un excellent moyen de nettoyer les cornues, d'employer, au lieu de sable, qui les raie et détermine ensuite des fentes, une poignée de morceaux de houille de la grosseur d'un pois et d'agiter avec de l'eau. Si le cas l'exige, on peut remplacer l'eau par une lessive caustique, un acide ou même l'acide sulfurique concentré.

(1) Phil. Mag., XXVIII, 406.
(2) Jahrb. für Pharm., XII, 367.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

MINÉRAUX DES ROCHES VOLCANIQUES. — M. *Dana* (1) a publié des observations très instructives sur les éléments du trapp et des minéraux qui s'y rencontrent, soit dans le sein même de la roche, soit dans les cavités et les bulles qui en sont garnies, et sur la manière dont ces différents minéraux sont engendrés, ainsi que sur l'ordre dans lequel chaque espèce a dû apparaître relativemennt aux autres ; ces réflexions, toutefois, rentrent trop dans le domaine de la géologie proprement dite, qui fait l'objet d'un Rapport spécial, de sorte que je me bornerai ici à citer le mémoire qui mérite d'être lu avec attention.

MINÉRAUX DANS LES FILONS. — M. *Henwood* (2) a décrit d'une manière analogue l'ordre dans lequel des minéraux étrangers apparaissent dans les filons métallifères de Cornouaille et du Devonshire ; sujet qui est aussi plutôt du ressort de la géologie que de celui de la minéralogie.

PESANTEUR SPÉCIFIQUE DES MINÉRAUX. — M. *Scheerer* (3) a signalé quelques précautions qui doivent être observées dans la détermination de la pesanteur spécifique des minéraux lorsque l'on n'a à sa disposition que de petits morceaux ou de la poudre, et cela même en faible quantité, sur lesquels les pesées doivent être effectuées.

Il emploie une boîte d'argent poli, présentant la forme de deux cônes réunis par la base ; dans l'un d'eux, qui sert de boîte, l'excavation, faite au tour, est assez grande pour recevoir le minéral, et dans l'autre, qui sert de couvercle, l'on n'a enlevé, au tour, que ce qui était nécessaire pour

(1) Edinb. new Phil. Journ., XL, 195 et 163.
(2) Phil. Mag., XXIX, 350.
(3) Pogg. Ann., LXVII, 120.

qu'il pût être ajusté hermétiquement sur le premier, et être suspendus ensemble au moyen d'un fil capillaire qu'on attache à un crochet fixé au sommet du couvercle. Toute la boîte pèse 17,8 grammes. Avant l'expérience, on fait bouillir séparément dans l'eau la boîte et les morceaux ou la poudre du minéral, qui doit être pesé, et on les laisse refroidir sous l'eau. Pour cette opération, l'on peut réunir les fragments du minéral dans un creuset de platine.

On introduit le minéral dans la boîte, en opérant sous l'eau, puis on accroche la boîte au fil, et on la transporte immédiatement dans l'eau dans laquelle la pesée doit avoir lieu. Le fil doit être simple, parce-que, dans le cas contraire, l'eau grimpe le long du fil en vertu de la capillarité, et fausse le résultat. Le but de la forme de cône double et de la surface polie, est de faciliter les mouvements de la boîte et d'éviter que des bulles d'air n'y adhèrent. L'on détermine ensuite le poids du minéral dans l'air, après l'avoir parfaitement desséché, parce qu'on ne peut jamais être parfaitement sûr de n'en pas avoir perdu un peu, lorsqu'on introduisait la poudre dans la boîte.

M. *Scheerer* a pris la pesanteur spécifique d'un cristal de roche pesant 13,218 gr., et l'a trouvée être 2,653. Après cela, il l'a cassé, en a réduit une partie en poudre, et en a ensuite déterminé la pesanteur spécifique au moyen de la boîte biconique. Toutes les expériences n'ont donné de variations que dans la troisième décimale. Ce n'est que lorsque le poids employé était inférieur à 1/3 de gramme que la différence se montrait déjà dans la seconde décimale, ainsi que l'indique entre autres le résultat 2,666.

Isomorphie polymérique. — M. *Scheerer* (1) désigne par ***isomorphie polymérique*** la nouvelle espèce d'isomorphie qu'il a signalée le premier dans les minéraux (Rapport 1846, p. 29 et 182).

Il a passé en revue un grand nombre d'analyses (2) de minéraux, auxquels il croit pouvoir appliquer cette espèce d'isomorphie, et il a imaginé des formules particulières qui sont destinées à exprimer cette isomorphie. Nous rappellerons ici que dans certaines combinaisons de la magnésie ou des métaux magnésiens (manganèse, fer, cobalt, nickel et zinc) avec 1 at. d'oxygène, la présence de 3 at. d'eau produit la même modification dans la forme cristalline que 1 at. de $\dot{M}$. Pour mettre en évidence la cause de l'isomorphie, il ajoute à la base le tiers de l'oxygène de l'eau, et désigne la base isomorphe qui en résulte par le symbole ordinaire qu'il met entre parenthèses. Ainsi, d'après les idées de M. *Scheerer*, l'olivine et la serpentine sont des minéraux isomorphes, comme nous l'avons vu, du reste,

(1) OEfvers. af. K. Vet. Ak. Fœrhandlinger, IV, 69.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 319-380.

dans le Rapport précédent, p. 182, la formule de l'olivine est $\dot{Mg}^3\dddot{Si}$, et celle de la serpentine sera $(\dot{Mg})^3\dddot{Si}$; la parenthèse indique qu'une partie de $\dot{Mg}$ est remplacée d'une manière isomorphique par une quantité d'eau qui contient trois fois plus d'oxygène que la magnésie déplacée. Il croit avoir trouvé en outre que 1 at. d'oxyde cuivrique peut être remplacé de la même manière par 2 at. d'eau. Le cuivre silicaté hydraté $\dot{Cu}^3\dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$ (kiselmalachite) est, selon lui, isomorphe avec la serpentine; or puisque les 6 at. d'eau produisent sur la forme cristalline le même effet que 3 at. d'oxyde cuivrique, il les réunit à ces derniers, et obtient la formule $(\dot{Cu})^6\dddot{Si}^2 = (\dot{Cu})^3\dddot{Si}$, qui est semblable à celle de la serpentine. Aussi M. *Scheerer* appelle-t-il le chrysocale (kiselmalachite) serpentine à base de cuivre (kupferserpentin).

M. *Scheerer* a aussi appliqué ses observations sur l'isomorphie polymérique, en se fondant sur des analyses consciencieuses, à l'idée émise par M. *Bonsdorff*, que 3 at. d'alumine qui remplacent 2 at. d'acide silicique dans des silicates, y déterminent l'isomorphie que l'on rencontre si souvent entre certains silicates avec ou sans alumine, tels que les différentes espèces d'augites et de pyroxènes. Pour rechercher par le calcul l'isomorphie de ces minéraux, il ajoute à l'oxygène de l'acide silicique les deux tiers de celui de l'alumine, et exprime cet élément électro-négatif mixte par $(\dddot{Si})$. D'après cela, la formule des augites qui ne renferment pas d'alumine est $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$, et celle des augites qui en renferment est $\dot{R}^3(\dddot{Si})^2$; de cette manière, la formule indique en même temps la cause de l'isomorphie.

En se fondant sur ces données, M. *Scheerer* a soumis à un nouveau calcul un grand nombre de minéraux, dont plusieurs paraissent évidemment n'être pas isomorphes, bien que le nombre qui l'est réellement ne soit pas petit. Mais cette application, peut-être trop étendue, d'une idée théorique, qui, sans contredit, exige d'être plus développée et mûrie par un examen minutieux avant de pouvoir être admise définitivement, n'est nullement préjudiciable à la science, parce que le but de ces calculs, pour le moment, n'est que de faire entrevoir ce qui *pourrait* être et non ce qui *existe réellement* dans tous ces différents cas.

Quant à ces formules d'isomorphie polymérique, je dois faire observer qu'elles n'ont de valeur qu'en tant qu'elles donnent une explication de l'isomorphie, mais qu'elles ne peuvent pas être envisagées comme représentant des formules minéralogiques, car ces dernières s'occupent de la composition et non de la forme cristalline; or, comme l'eau ne sera jamais identique avec la magnésie ou l'oyde ferreux, ni un trialuminate avec un bisilicate, et que ces formules recèlent la présence de ces corps, elles ne pourront jamais être admises dans la science pour représenter la com-

position. Leur rôle est fini dès qu'elles ont rendu compte de la forme cristalline.

MINÉRAUX NOUVEAUX. — CHIOLITE. — M. *Hermann* (1) a décrit un nouveau minéral qu'il a appelé *chiolite*, de χιὼς, neige, et λίθος, pierre. Il se trouve en Sibérie, dans le gouvernement de Miask, dans la carrière de topaze n° 5, et y constitue un filon dans le granite graphique. Il forme une masse blanche, compacte, qui présente des parties grenues et cristallines, mélangées avec des parties spathiques d'une certaine diaphanéité, qui lui donne l'aspect d'être pénétré par de la graisse. Les parties spathiques offrent deux clivages feuilletés, dont l'angle d'intersection est de 66°. Dans des géodes il s'est trouvé en petits cristaux, qui étaient trop petits et trop confus pour pouvoir être mesurés. Il a à peu près la dureté du spath fluor, un éclat à la fois vitreux et gras, pes. sp. 2,72, ne renferme pas d'eau et fond plus facilement que le verre. La réaction qu'il produit quand on le chauffe dans le tube ouvert accuse une forte proportion de fluor. Avec le borax et le sel de phosphore, il produit une perle limpide. L'acide sulfurique en dégage de l'acide fluorhydrique, et l'on obtient pour résidu du sulfate sodique et du sulfate aluminique. M. *Hermann* n'a pas fait connaître la quantité d'alumine et de sulfate sodique qu'il a obtenue par l'analyse, et s'est borné à indiquer que, d'après le calcul du résultat analytique, le minéral contient 18,69 d'aluminium, 23,78 de sodium et 57,53 de fluor; proportions qui s'accordent exactement avec la composition théorique qui est représentée par la formule $3Na\,Fl + 2Al\,Fl^3$. Il renferme par conséquent, à l'égard du fluorure sodique, deux fois plus de fluorure aluminique que la cryolite.

CASTOR ET POLLUX. — M. *Breithaupt* (2) a décrit deux nouveaux minéraux qui se trouvent dans le granite de l'île d'Elbe, avec les tourmalines et les béryls. Il les a appelés *castor* et *pollux*. Ils se ressemblent beaucoup et ont l'air d'être du quartz dont la cristallisation aurait été gênée.

Le *castor* est incolore, transparent, éclat vitreux, présente quelques faces cristallines et deux clivages naturels. Il est un peu plus dur que l'adulaire, de 8 1/4 à 8 1/2; la pes. sp. est 2,39, tandis que celle du quartz, avec lequel il est facile à confondre, est 2,65.

Chauffé dans le tube fermé, il ne dégage pas d'eau. En paillettes minces, il fond et produit une perle limpide sans bulles, et qui communique une couleur rose carmin à la flamme extérieure du chalumeau. Le sel de phosphore le dissout en laissant un squelette siliceux; le verre devient opalin par le refroidissement. Avec le borax, il donne une perle limpide légèrement jaunâtre, et qui devient incolore par le refroidissement. Avec

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 188.
(2) Pogg. Ann., LXIX, 436.

la soude, il donne une perle claire, et cela, même avec un grand excès de soude. Les acides ne l'attaquent pas. D'après l'analyse de M. *Plattner* (1), il est composé de :

		Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique	78,012	.	40,527
Alumine	18,856	8,806	8,989
Oxyde ferrique	0,613	0,183	
Lithine	2,760		1,522
	100,241		

$= \dot{L}i\,\dddot{S}i + 2\dddot{A}l\,\dddot{S}i^3$. L'oxyde ferrique renferme des traces de manganèse et la lithine des traces de potasse et de soude. Le castor est, de tous les silicates connus, le plus riche en acide silicique.

Le *pollux* est incolore, transparent, à éclat vitreux, et présente de rares facettes cristallines. Il a la même dureté que le castor; pes. sp. 2,89 à 2,86. Il donne un peu d'eau quand on le chauffe dans le tube fermé et devient opalin. A la chaleur rouge, il devient blanc et opaque. En paillettes minces, il s'arrondit au chalumeau, se convertit en un émail bulleux et colore la flamme extérieure en jaune rouge. Avec les trois flux, il produit des perles qui ont une faible couleur de fer. L'acide chlorhydrique le décompose à l'aide de la chaleur sans dégagement de gaz, et met de la silice pulvérulente en liberté. L'acide sulfurique n'en dégage ni acide chlorhydrique ni acide fluorhydrique.

M. *Plattner* l'a trouvé composé de :

			Oxygène.
Acide silique	46,200		24,001
Alumine	16,394	7,656	7,920
Oxyde ferrique	0,862	0,264	
Potasse	16,506		2,798
Soude et trace de lithine	10,470		2,678
Eau	2,321		2,063
	92,753		

Il n'a pas été possible de rechercher la cause de la perte considérable, parce que la provision presque épuisée ne permettait pas de faire une seconde analyse du minéral. Le résultat analytique peut cependant être représenté par la formule $\dot{K}\,\dddot{S}i + \dot{N}a\,\dddot{S}i + \dddot{A}l\,\dddot{S}i$. Il n'y a pas tout à fait assez d'eau pour 1 atome.

ZYGADITE. — M. *Breithaupt* (2) a décrit, en outre, un autre nouveau minéral lithinifère de Catharina Neufang, près de Zellerfeld, dans le

(1) Pogg. Ann., LXIX, 443.
(2) Pogg. Ann., LXIX, 441.

Hartz. Il l'a appelé zygadite, de ζυγαδην, par couples, parce que tous les cristaux sont des mâcles. Il cristallise en primes rhomboïdaux aplatis, qui ont presque l'air de tables et ressemblent à la stilbite ; il est un peu plus dur que le scapolite, 7 à 7 1/2 ; pes. sp. 2,511 à 2,512. D'après un essai qualitatif de M. *Plattner*, il ne renferme que de l'acide silicique, de l'alumine et de la lithine, et pas même de l'eau.

DIAPHANITE. — M. *Nordenskiœld* (1) a décrit un minéral de la carrière d'émeraudes connue de l'Oural, où il est accompagné d'émeraudes, de phénakites et de cymophanes. Il l'a appelé *diaphanite*. Ce minéral est ou blanc et micacé, ou en petits prismes hexagones réguliers, bleuâtres et vitreux, analogues à l'apathite. Les cristaux sont terminés par une face oblique, et peuvent être clivés en feuillets perpendiculairement à l'axe. La dureté est 5,0 à 5,5 ; pes. sp, 3,04 à 3,07. Dans le tube fermé il donne de l'eau, qui a une odeur empyreumatique, et prend une couleur plus foncée. Dans la pince, il devient opaque, se sépare en feuillets, et se réduit enfin en un émail exempt de bulles. Avec le flux, il donne des perles dont la couleur faible décèle la présence du fer. Avec un excès de soude il donne une scorie.

M. *Ewreinoff* l'a analysé et l'a trouvé composé de :

			Oxygène.
Acide silicique. . .	34,02		17,66
Alumine.	43,33		20,23
Chaux	13,11	3,66	
Oxyde ferreux. . .	3,02	0,68	4,57
Oxyde manganeux. .	1,05	0,23	
Eau.	5,34		4,73

M. *Ewreinoff* en a calculé la formule $2\dot{C}a^2\dddot{S}i + 3\dddot{A}l^2\dddot{S}i + 4\dot{H}$, en réunissant l'oxyde ferreux et l'oxyde manganeux à la chaux.

STANNITE. — Sous le nom de *stannite*, M. *Breithaupt* (2) a décrit un minéral qui provient des mines d'étain de Cornouaille, et qui renferme l'oxyde stannique sous une forme peu commune.

Il est compacte et ressemble à un grenat compacte ; la couleur en est blanc jaunâtre ou jaune isabelle pâle ; l'éclat est tantôt gras, tantôt il a celui du diamant. Les bords minces sont translucides ; dureté 8 3/4 ; pes. sp. 3,53 à 3,558. M. *Plattner* y a trouvé 36,5 p. 100 d'oxyde stannique, le reste était de l'acide silicique et de l'alumine.

YTTROILMÉNITE. — M. *Hermann* (3) a donné le nom d'*yttroilménite*

(1) Bulletin de la Classe phys. mathém. de l'Acad. des Sc. de Saint-Pétersbourg, v, 266.

(2) Pogg. Ann., LXIX.

(3) Journ. für pr. Chemie., XXXVIII, 119.

au minéral dont il a extrait l'acide ilménique, p. 58. Il l'avait mentionné précédemment sous le nom d'yttrotantalite d'Ilmen. Ce minéral se trouve sur la côte orientale du lac Ilmen dans un filon de granite, où il est accompagné de niobite et de monazite. Il est tantôt cristallisé, tantôt compacte. La variété compacte ressemble parfaitement, par l'aspect et par les réactions au chalumeau, à l'uranotantalite de M. *G. Rose*. La variété cristalline se présente, soit en grains, soit en prismes droits terminés par un octaèdre à base rhombe, qui paraissent être isomorphes avec les cristaux de niobite. Couleur brun gris, cassure noire et vitreuse, légèrement conchoïde; dureté entre l'apathite et le feldspath; pes. sp. 5,398 à 5,45; il est cassant.

Dans le tube fermé, il décrépite, dégage de l'eau et devient brun. Il se dissout dans le borax et donne une perle limpide, qui devient jaune dans la flamme extérieure et verte dans la flamme intérieure. Avec le sel de phosphore, il donne la même réaction; mais la perle devient vert-émeraude dans un bon feu de réduction. Avec la soude, il donne une scorie brune. Le bisulfate potassique fondu le dissout. Les différents échantillons n'ont pas offert la même composition. Voici les résultats de deux analyses :

Acide ilménique.	57,813	61,33
Acide titanique.	5,901	1,50 (acide titanique, oxyde céreux, oxyde lantanique)
Oxyde céreux.	2,273 (oxyde céreux et oxyde lantanique)	
Oxyde lantanique. . . .		
Yttria.	18,302	19,74
Oxyde uraneux.	1,869	5,64
Oxyde ferreux.	13,613	8,06
Oxyde manganeux. . .	0,330	1,00
Chaux.	0,500	2,08
Eau	«	1,66
	100,601	101,01

Aftonite. — M. *L. Svanberg* (1) a décrit un nouveau minerai d'argent qui se trouve dans la commune de Wermskog, dans le Wermland. Le filon qui le contient est assez riche pour qu'il vaille la peine de l'exploiter.

Ce minerai est un cuivre gris d'une composition particulière; M. *Svanberg* l'a appelé *aftonite*, de αυϛονος, riche, parce que le quintal du minerai pur produit 49 onces 1/2 d'argent. Il ressemble au cuivre gris, n'est pas cristallin, d'un gris d'acier, la raie est noire; pes. sp., 4.87; cassant, dureté à peu près celle du spath calcaire. Il fond facilement au chalumeau et se comporte comme le cuivre gris argentifère.

Il est composé de :

(1) OEfvers. af. K. Vet. Ak. Fœrh., IV, 85.

		Rapports du soufre.	
Cuivre. . . .	32,910	16,696	21,949
Zinc.	6,403	3,161	
Argent. . . .	3,094	0,460	
Fer.	1,313	0,758	
Cobalt. . . .	0,491	0,267	
Plomb. . . .	0,043	0,607	
Antimoine . .	24,770		9,249
Soufre. . . .	30,049		
Gangue. . . .	1,292		
	100,375		

$= \acute{R}^7 \dddot{Sb} = \acute{R} \dddot{Sb} + 6\acute{R}$. Ce qui le distingue du cuivre gris ordinaire et en fait une variété particulière, c'est qu'il ne renferme pas $\acute{Cu}$, ainsi que ce dernier, mais $\acute{Cu}$, qui se rencontre moins fréquemment. Il contient en outre des traces d'arsenic.

Minéraux connus non oxydés. — Graphite. — M. *Haidinger* (1) a trouvé que, dans les pierres météoriques d'Ava, la pyrite de fer est remplacée par du graphite qui en conserve exactement la forme. Dans quelques uns des cristaux convertis en graphite, on trouve encore des débris de pyrite de fer.

Plinian, pyrite arsenicale. — M. *Breithaupt* (2) a décrit une pyrite arsenicale du Saint-Gothard, qu'il a appelée *plinian*, en l'honneur du naturaliste Plinius, parce qu'elle paraît cristalliser dans une forme différente des deux pyrites que l'on connaissait auparavant; d'après cela, la pyrite arsenicale, $FeS^2 + FeAs$, serait trimorphe. Elle a du reste la même composition et la même pesanteur spécifique que la pyrite ordinaire. La pyrite arsenicale d'Ehrenfriedsdorf présente aussi cette forme cristalline particulière.

Nickel arsénio-sulfuré. — M. *Rammelsberg* (3) a analysé le nickel arsénio-sulfuré de la mine Albertina, à Harzgerode, et a trouvé qu'il possède la même composition que l'on connaissait auparavant, $Ni S^2 + NiAs$.

M. *Wackenroder* (4) a analysé un autre nickel arsénio-sulfuré provenant d'une mine près d'OElsnitz, dans le Voigtland, où il se trouve dans de la chlorite de Grauwacke, accompagné de pyrite de cuivre, de malachite et de chaux carbonatée. Il est compacte, d'un gris bleu, avec des

(1) Pogg. Ann., LXVII, 437.
(2) Pogg. Ann., LXIX, 430.
(3) Ibid., LXVIII, 511.
(4) Archiv der Pharm., XLVII, 288.

chatoiements rougeâtres, et quelquefois recouvert de nickel arseniqué. En faisant abstraction de la gangue, dont il est tellement pénétré qu'on n'a pas pu l'en débarrasser pour l'analyser, l'on arrive à la composition suivante :

Nickel.	32,185
Arsenic.	54,198
Soufre	13,617

que M. *Wackenroder* représente par la formule $NiS^2 + 2NiAs$.

KUPFERBLENDE (TENNANTITE ZINCIFÈRE). — M. *Plattner* (1) a analysé la kupferblende des mines de Freiberg, et l'a trouvée composée de :

Cuivre.	41,070
Zinc.	8,894
Fer.	2,219
Plomb.	0,341
Arsenic.	18,875
Soufre	28,111
	99,510

résultat qui correspond à la formule

$$\left.\begin{matrix} \acute{C}u^4 \\ \acute{Z}n^4 \\ \acute{F}e^4 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime\prime}{As}.$$

WEISSGULTIGERZ. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé le weissgultigerz de *Werner*, de la mine Hoffnung-Gottes, à Freiberg. Il est composé de :

Plomb.	38,36
Argent.	5,78
Fer.	3,83
Zinc.	6,79
Cuivre.	0,32
Antimoine	22,39
Soufre.	22,53

résultat qui peut être représenté par la formule $\acute{R}^4 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$, dans laquelle $\acute{R}$ comprend $\acute{P}b$, $\acute{A}g$, $\acute{F}e$, $\acute{Z}n$ et $\acute{C}u$.

ETAIN SULFURÉ. — M. *Rammelsberg* (3) a aussi analysé l'étain sulfuré du Zinnwald et l'a trouvé composé de :

(1) Pogg. Ann., LXVII, 422.
(2) Ibid., LXIX, 515.
(3) Ibid., p. 518.

Soufre	29,89
Étain	28,94
Cuivre	26,31
Fer	6,80
Zinc	6,93
Plomb	0,41
	99,28

$$= \left.\begin{matrix} \acute{C}u^2 \\ \acute{F}e^2 \\ \acute{Z}n^2 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{Sn}$$, qui est la formule de celui de Cornouaille.

MINÉRAUX CONNUS OXYDÉS. — OXYDES. — DIFFÉRENTES VARIÉTÉS DE MANGANÈSES. — M. *Scheffler* (1) a examiné 16 variétés différentes de manganèses d'Ilmenau, d'Elgersburg et d'Oehrenstock, dans le but de déterminer la valeur commerciale de chacune d'elles. Je dois renvoyer, pour les détails, au mémoire original.

PSILOMÉLANE. — En se fondant sur une analyse de psilomélane de Heidelberg, M. *Rammelsberg* (2) a cherché à démontrer que ce minéral, qui renferme de la potasse, de la baryte, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde cobaltique, de l'oxyde cuivrique, et un peu plus de manganèse qu'il n'en faudrait pour l'hyperoxyde, devrait réellement être envisagé comme un mélange de bimanganite manganeux avec du bimanganite des autres bases, et que sa formule devrait être $\dot{R}\,\ddot{M}n^2$. Cette manière de voir offre une grande probabilité.

ARSENIC DANS L'OCRE. — Dans le Rapport précédent, p. 221, nous avons vu que M. *Walchner* a trouvé de l'arsenic dans l'ocre de fer. Depuis lors, il a examiné l'eau ferrugineuse de Wiesbaden, et a trouvé qu'elle renferme aussi de l'arsenic (3).

M. *Figuier* (4), qui a fait des recherches sur cette même eau, a confirmé l'observation de M. *Walchner*, et estime qu'elle contient 4,5 centigrammes d'arsenic sur 100 litres d'eau. Il est probable que l'arsenic s'y trouve à l'état d'arsénite, et qu'il se précipite avec l'oxyde ferrique par l'oxydation de ce dernier à l'air.

M. *Chatin* (5) a trouvé de l'arsenic et du cuivre dans une source ferrugineuse du parc de Versailles, et estime qu'elle en contient 28 milligrammes sur 25000 litres d'eau.

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 23.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 512.
(3) L'Institut, n° 664, p. 519.
(4) Ibid., n° 670, p. 367.
(5) Ibid., n° 672, p. 383.

Cuivre oxydé. — Les nouvelles et riches mines de cuivre qui ont été découvertes récemment dans l'Australie, offrent une grande différence avec les mines de cuivre ordinaires. en ce qu'elles contiennent le cuivre à l'état d'oxyde cuivrique, mélangé avec de l'hydrate ferrique, du cuivre sulfuré, des pyrites de cuivre et plus ou moins de gangue. M. *Ronalds* (1) y a trouvé 15 à 42 p. 100 d'oxyde cuivrique, ce qui correspond à 13,5 à 38,8 p. 100 de cuivre métallique, y compris la gangue.

Stiblite, acide antimonieux. — L'antimoine se présente dans le règne minéral, comme on le sait, à l'état d'oxyde et à celui d'antimoniate antimonique, que l'on avait envisagé auparavant comme de l'acide antimonieux. M. *Delffs* a analysé un minéral de ce genre trouvé par M. *Blum* (2), à Losacio en Espagne M. *Blum* a proposé de l'appeler *stiblite.* Toute terminaison autre que *lite*, qui dérive de λιθος, pierre, aurait été plus convenable.

Hydrate. Némalite. — La némalite, qui est connue depuis longtemps, et que M. *Nuttal*, qui l'a trouvée le premier, envisageait comme de l'hydrate magnésique souillé par du carbone magnésique, a été analysée par M. *Thomson*, qui l'a trouvée composée de silicate magnésique basique. Depuis lors, on a continué à lui attribuer la composition signalée par M. *Thomson.*

M. *Connel* (3) l'a soumise à une nouvelle analyse, et y a trouvé :

Magnésie.	57,86
Oxyde ferreux.	2,84
Acide carbonique.	10,00
Acide silicique.	0,80
Eau..	27,96
	99,46

M. *Connel* en représente la composition par la formule $\dot{Mg}\ddot{C}\dot{H} + 5\dot{Mg}\dot{H}$. Il paraîtrait toutefois plus probable qu'elle fût un mélange d'hydrate magnésique avec du carbonate magnésique basique, formé par épigénie; cette supposition rendrait compte en même temps de la variabilité de la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans les différents échantillons.

Aluminate. Spinelle. — M. *Breithaupt* (4) a attiré l'attention sur le pléonaste de Bodenmais, qui, outre les éléments ordinaires, renferme aussi de l'oxyde zincique.

(1) Chem. Gazette, n° 98, p. 463.
(2) Jahrb. für Pharm., XIII, 65.
(3) Edinb. Phil. Journ., XLI, 387.
(4) Pogg. Ann., LXIX, 440.

SILICATES. MAGNÉSIES SILICATÉES. — M. *Delesse* (1) a encore analysé deux talcs pour compléter les recherches dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 201 : 1° un talc de l'île de Rhodes :

		Oxygène.	
Acide silicique . .	61,75	32,079	15
Magnésie. . . .	31,68	12,260	6
Oxyde ferreux. . .	1,70	0,387	
Eau.	3,83	2,294	2

$= \dot{M}g^3 \dddot{S}i^2 + 3\dot{M}g\dddot{S}i + 2\dot{H}$.

2° Une stéatite de Nyntsch, en Hongrie :

		Oxygène.	
Acide silicique.. .	64,85	33,69	15
Magnésie. . . .	28,53	11,353	5
Oxyde ferreux. . .	1,40		
Eau.	5,22	4,52	2

$= 5\dot{M}g\dddot{S}i + 2\dot{H}$.

KÉROLITE. — M. *Kuhn* (2) a analysé la kérolite de Silésie, et l'a trouvée composée de :

		Oxygène.
Acide silicique. . . .	31,26	24,4
Magnésie, ...	46,96	12,1
Eau	21,22	18,86.

$= 2\dot{M}g^3 \dddot{S}i^2 + 9\dot{H}$. Les différentes quantités variables d'alumine que MM. *Maak* et *Meidling* (Rapport 1845, p. 196) y ont signalées, paraissent être accidentelles.

MÉTAXITE. — Il a aussi analysé la métaxite, et y a trouvé :

		Oxygène.	
Acide silicique. . .	43,48	22,51	6
Magnésie.	41,00	15,88	4
Oxyde ferreux. . .	2,20	0,49	
Eau	12,95	11,54	3

Si l'on considère l'oxyde ferreux comme un mélange fortuit d'oxyde ferrico-ferreux, on arrive à la formule $2\dot{M}g^2 \dddot{S}i + 3\dot{M}g$.

STAUROLITE. — M. *Jacobson* (3) a analysé des staurolites de trois localités différentes, et a obtenu des résultats qui diffèrent notablement les uns des autres.

(1) Revue indust. et scientif., xxv, 110.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 368.
(3) Pogg. Ann., LXVIII, 414.

	Airolo.	Bretagne.	Polewskoi (Oural).
Acide silicique. .	32,99	40,35	38,33
Alumine. . . .	47,92	44,22	45,97
Oxyde ferrique, .	16,65	15,77	14,60
Magnésie. . . .	1,66	0,10	2,47
	99,22	100,441	01,37

Comme ils ont tous la même forme cristalline, il paraît évident que le cristal n'est pas seulement un silicate aluminique basique, mais que l'oxyde ferrique et la magnésie doivent aussi faire partie de la combinaison cristallisée d'une manière déterminée. Sans cela, nous n'aurions pas moins de trois formules pour les staurolites, savoir : $\dddot{Al}^3 \dddot{Si}^2$, $\dddot{Al}^5 \dddot{Si}^4$ et $\dddot{Al}^2 \dddot{Si}$.

PHÉNAKITE. — M. *Hermann* (1) a trouvé la phénakite dans une nouvelle localité, dans une carrière de topaze, à 5 verstes au nord de Miask et à l'est du lac Ilmen. Elle est accompagnée, dans la roche, de stilbite bleuâtre et de topaze; cette roche a été désignée par miassite. M. *Auerbach* a donné les dessins des formes dominantes, et M. *G. Rose* (2) a publié une revue générale des formes cristallines de la phénakite.

PYROPHYLLITE. — M. *Rammelsberg* (3) a analysé une pyrophyllite incolore caractéristique des environs de Spa, qui est composée de :

Acide silicique.	66,14
Alumine.	25,87
Magnésie.	1,49
Chaux.	0,39
Eau.	5,59
	99,48

M. *Rammelsberg* croit, et probablement avec raison, que la chaux et la magnésie appartiennent à un silicate double qui ne constitue pas une partie essentielle de la pyrophyllite; il représente, en conséquence, cette dernière par la formule $\dddot{Al} \dddot{Si}^3 + \dot{H}$, ou plus exactement $\dddot{Al}^2 \dddot{Si}^5 + 2\dot{H} = \dddot{Al} \dddot{Si}^3 \dot{H} + \dddot{Al} \dddot{Si}^2 \dot{H}$.

ZIRCON. — M. *Henneberg* (4) a observé que les zircons colorés deviennent phosphorescents sous l'influence d'une douce chaleur, et que ceux qui se décolorent dans cette opération possèdent cette propriété au plus haut degré, de sorte que la phosphorescence de ces derniers est visible

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 186.
(2) Pogg. Ann., LXIX, 148.
(3) Ibid., LXVIII, 513.
(4) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 508.

même à la lumière diffuse. Ils ne deviennent phosphorescents qu'une seule fois. Il a trouvé que pendant l'échauffement la pesanteur spécifique augmente de 4,615 à 4,71. Les zircons sur lesquels il avait opéré ont ensuite été analysés, et possédaient la composition ordinaire.

M. *L. Svanberg* (1) a fait des recherches analogues, et a observé que, pour les zircons d'Expailly, la pesanteur spécifique n'est pas modifiée d'une manière générale par l'échauffement, soit qu'ils se décolorent, soit qu'ils ne se décolorent pas ; mais ils perdent quelques millièmes de leur poids. Leur pesanteur spécifique, d'après ses expériences, est 4,681.

Ayant trouvé de la norine dans plusieurs zircons de Norvége, ainsi que nous l'avons vu dans le Rapport 1845, p. 84, il a comparé la pesanteur spécifique des zircons de différentes localités avec celle des zircons d'Expailly, qui est constante :

	Pesanteur spécifique.
1° Zircon de Sibérie, du versant sud-ouest du mont Ilmen, à 12 verstes de Miask.	4,599
2° Un autre de la même localité	4,610
3° Zircon de Fredriksværn en Norvége.	4,531
4° Zircon de Ceylan, en grains incolores et arrondis par l'usure.	4.453
5° Zircon de Sœlberg. l'une des mines de fer de Naes en Norvége.	4,375
6° Zircon de la villa Bystrœm, dans le parc de Stockholm.	4,222
7° Zircon de Carthagobacke, Kungsholmen à Stockholm.	4,072

Quand on compare ces pesanteurs spécifiques entre elles, en considérant les deux premières comme identiques, l'on trouve que 3° et 4° diffèrent de celle qui les précède, en moyenne, de 0,0765, que 5° diffère de 4° de deux fois ce nombre, et 6° diffère également de deux fois ce nombre de la 5°. M. *Svanberg* fait observer du reste que cette régularité n'est probablement qu'apparente, mais qu'elle pourrait être vérifiée et confirmée, si l'on déterminait la pesanteur spécifique des zircons d'un grand nombre d'autres localités.

SILICATES DOUBLES. — PÉRICLINE. — M. *Haidinger* (2) a adopté, à l'égard de la péricline, l'opinion de M. *G. Rose*, qui consiste à ne pas envisager la péricline de M. *Mohs* comme une espèce particulière, mais seulement comme une variété du feldspath à base de soude, ou de l'albite.

LOXOCLASE. — De son côté, M. *Breithaupt* (3) a établi une nouvelle espèce d'oligoclase sur un échantillon de Hammond, New-York, Amérique du Nord, et l'a appelé *loxoclase*, de λοξός, biais, parce qu'il présente un

(1) OEfvers. af. K. Vet. Ak. Förh., IV, 54.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 471.
(3) Ibid., LXVII, 419.

clivage en biais. L'analyse a cependant montré qu'il possède la composition ordinaire de l'oligoclase.

FELDSPATH. — Pour répondre aux objections qui ont été faites à M. *Fownes* sur la présence d'acide phosphorique, comme mélange fortuit ordinaire, dans les roches, ce chimiste a analysé un feldspath de Boullay-Bay à Jersey (1), et en a extrait de l'acide phosphorique sans difficulté.

ZÉOLITES. — M. *Riegel* (2) a examiné un grand nombre de zéolites de Niederkirchen, savoir : la scolézite, la mésolite, la mésotype, la stilbite, l'analcime, la prehnite et la laumonite. Ses résultats s'accordent avec les analyses plus anciennes. Dans cette localité se trouve aussi un zéolite particulier auquel M. *Breithaupt* a donné le nom d'*osmélite*, parce qu'il répand une odeur argileuse lorsqu'on souffle dessus. Je ne crois pas qu'il ait été analysé précédemment. M. *Riegel* a trouvé dans trois échantillons différents :

	1.	2.	3.
Acide silicique. . .	58,33	59,14	58,00
Alumine.	13,85	7,10	8,33
Chaux.	10,42	14,85	18,30
Oxyde ferrique . .	1,15	0,90	0,90
Oxyde manganique.	»	»	0,12
Eau.	16,10	17,40	15,00
	99,85	99,39	100,65

Des résultats aussi différents ne permettent pas de calculer une formule qui puisse représenter la composition de ce minéral ; mais, en ayant égard à la fois aux trois analyses, il paraîtrait que le minéral renferme deux silicates doubles de $\dot{C}a^3 \dddot{S}i$ et de $\dddot{\bar{A}l}\,\dddot{S}i^2$, dont l'un pourrait être $\dot{C}a^3 \dddot{S}i + \dddot{\bar{A}l}\,\dddot{S}i^2 + 6\dot{\bar{H}}$ (l'analyse 1 conduit à $7\dot{\bar{H}}$), et dont l'autre renfermerait un plus grand nombre d'atomes de $\dot{C}a^3 \dddot{S}i$.

HAYDÉNITE. — M. *Delesse* (3) a analysé la haydénite (Rapport 1840, p. 120), qui est un zéolite brun-verdâtre des environs de Baltimore. Il l'a trouvée composée de :

Acide silicique	49,5
Alumine . . } Oxyde ferrique }	23,5
Chaux.	2,7
Magnésie.	trace.
Potasse.	2,5
Eau.	21,0

(1) Chem. Gazette, n° 100, p. 495.

(2) Jahrb. für pr. Pharm., XIII, 1.

(3) Revue indust. et scientif., XXV, 107.

Ce résultat l'a conduit à admettre que la haydénite est une chabasie dans laquelle une partie de l'alumine est remplacée par de l'oxyde ferrique.

Oligoclase a base de chaux. — M. *L. Svanberg* (1) a trouvé que la hafnefjordite, ou oligoclase à base de chaux, constitue un des éléments d'un pétrosilex à Mellandamsbacke, près de Sala en Suède. La pesanteur spécifique en est 2,69 ; elle est composée de :

		Oxygène.	
Acide silicique.	59,662		31,004
Alumine.	23,276		10,885
Oxyde ferrique.	1,181		0,354
Chaux	5,173	1,474	3,345
Magnésie	0,363	0,140	
Potasse.	1,745	0,296	
Soude	5,609	1,435	
Perte à la calcination. . .	1,017		
Substance non décomposée.	0,818		
	98,884		

$$= \left.\begin{matrix}\dot{C}\\ \dot{N}a\end{matrix}\right\} \dddot{Si} + 3\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2.$$

Achmite. — M. *de Kobell* a cherché à montrer que la formule que j'ai calculée pour l'achmite, $\dot{N}a\dddot{Si} + \dddot{Fe}\dddot{Si}^2$ (Rapport 1822, p. 114. éd. s.), d'après mon analyse, ne peut pas être exacte, parce qu'il a trouvé dans l'achmite 3,25 p. 100 d'acide titanique et de l'oxyde ferreux (Rapport 1839, p. 295, éd. s.). M. *Rammelsberg* (2) a analysé l'achmite dans le but de s'assurer de la présence de l'oxyde ferreux, et n'en a pas trouvé, d'où il a conclu que la formule est exacte, et que l'achmite peut, dans certains cas, être mélangée avec du fer titané, circonstance dans laquelle l'analyse doit naturellement accuser la présence de l'acide titanique et de l'oxyde ferreux.

Dichroite. — M. *Haidinger* (3), outre quelques considérations sur le chatoiement de la dichroïte, a fait des recherches sur sa forme cristalline qui l'ont conduit à admettre que la cordiérite, la fahlunite, la weissite, la cordiérite hydratée de M. de Bonsdorff, la pinite, la gigantolite, la chlorophyllite, la praséolite et l'esmarkite ont toutes la même forme cristalline que la dichroïte, et que les différences qu'elles présentent, quant à la quantité relative des éléments qu'elles contiennent, peuvent être une conséquence de la pseudomorphose.

(1) Œfvers. af. K. Vet. Ak. Fœrh., III, 111.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 505.
(3) Ibid., LXVII, 441.

Thuringite. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé la thuringite de Saalfeld. L'acide chlorhydrique en sépare l'acide silicique à l'état gélatineux. Elle est composée de :

		Oxygène.	
Acide silicique . . .	22,41		11,64
Oxyde ferrique. . .	21,94		6,58
Oxyde ferreux. . .	42,60	9,47	9,92
Magnésie.	1,16	0,45	
Eau	11,89		10,57

$= 3\dot{Fe}^3 \dddot{Si} + \dddot{\overline{Fe}}^2 \dddot{Si} + 12\dot{\overline{H}}$.

Epidote. — M. *Rammelsberg* (2) et M. *Kuhn* (3) ont analysé, chacun de leur côté, des épidotes de plusieurs localités différentes, et ce dernier a analysé en outre la zoïsite. Il serait trop long de retracer ici tous ces résultats analytiques, qui s'accordent entre eux. Ils font remarquer l'un et l'autre que la formule admise généralement pour l'épidote, $\dot{R}^3 \dddot{Si} + 2 \dddot{\overline{R}} \dddot{Si}$, n'est pas constante, et cela ni quant aux proportions relatives de $\dot{R}$ et $\dddot{\overline{R}}$, ni quant au degré de saturation de l'acide silicique ; d'où il semble résulter que le genre de combinaison particulier à la forme cristalline doit encore être déterminé par de nouvelles recherches.

Gehlenite. — M. *Kuhn* (4) a analysé la gehlenite ; l'un des échantillons était plus clair, presque olive, et l'autre d'un vert foncé sale. Voici le résultat des analyses :

Acide silicique	30,47	29,52
Alumine.	17,79	19,00
Oxyde ferrique. . . .	7,30	»
Oxyde ferreux	»	7,25
Magnésie.	2,99	1,41
Chaux.	36,97	36,55
Eau.	3,62	5,55
	99,14	99,28

Il envisage les différentes proportions d'eau comme une différence essentielle ; ce qui cependant ne peut pas être le cas, si les deux échantillons étaient isomorphes. Dans la supposition que dans le premier l'oxyde ferrique remplace de l'alumine, et que dans tous les deux l'oxyde ferreux et la magnésie remplacent de la chaux, il calcule la formule $4\dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + 9\dddot{\overline{Al}} \dddot{Si}^2$, combinée avec 3 atomes d'eau dans l'un et avec 9 atomes d'eau sur 2 atomes du silicate double dans l'autre. Ces formules n'expriment toutefois

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 515.
(2) Ibid., 509.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 373.
(4) Ibid., p. 371.

robablement pas la véritable composition du minéral, bien que pour le moment l'analyse ne permette pas de grouper les éléments d'une manière différente.

Néolite. — M. *Scheerer* (1) a décrit sous le nom de *néolite*, de νέος, nouveau, un minéral talqueux qui continue à se former dans la mine Aslak, l'une des mines de Næskil, près d'Arendal en Norvége; cette mine est entourée de plusieurs mines abandonnées, situées plus ou moins loin d'elle, actuellement remplies d'eau, et dont l'eau, par la forte pression exercée par la colonne d'eau élevée, s'infiltre au travers de la roche avoisinante qui est riche en minéraux magnésiens dont les éléments se dissolvent en faible proportion dans l'eau et se déposent de nouveau dans la mine Aslak, où l'eau suinte le long des parois et forme des incrustations, soit dans les fentes, soit à la surface des parois, soit sur les pierres détachées.

Ce minéral se présente à l'état cristallin, tantôt en lames, tantôt en faisceaux concentriques, tantôt en rosaces radiées comme la wawellite, et souvent aussi à l'état compacte. Il est d'un vert nuancé, l'éclat est gras et soyeux, la pesanteur spécifique 2,77, après une longue dessiccation.

Voici les résultats de deux analyses :

Acide silicique. . . .	52,28	47,35
Alumine.	7,33	10,27
Magnésie.	31,24	24,73
Oxyde ferreux. . . .	3,79	7,92
Oxyde manganeux. . .	0,89	2,64
Chaux.	0,28	»
Eau.	4,04	6,28
	99,85	99,19

Il est évident que ces résultats si différents ne peuvent conduire à aucune formule chimique; mais en considérant l'alumine comme de l'aluminate magnésique et ajoutant les deux tiers de son oxygène à celui de l'acide silicique, et l'eau comme remplaçant la magnésie, en ajoutant un tiers de l'oxygène de l'eau à celui de la magnésie, M. *Scheerer* arrive pour toutes deux à la formule d'isomorphie polymérique $(\dot{R})^3 (\dddot{Si})^2$, qui, d'après ses calculs, est aussi celle à laquelle on arrive par des calculs analogues pour le talc.

Minéral des environs de Helsingfors. — M. *Moberg* a trouvé dans un filon d'un gneiss granitique dans le parc près de Helsingfors, un minéral que M. *Pipping* (2) a analysé sous sa direction.

(1) OEfvers. af. K. Vet. Ak. Fœrh, IV, 70.
(2) Dissert. Acad. K. T. Pipping, 1846. Helsingfors.

Il est vert grisâtre et ressemble beaucoup à la salite de Sala ; il offre, à quelques endroits, de grandes masses de 12 pouces de diamètre, non cristallines, mais présentant trois clivages bien distincts dont les angles d'intersection sont de 90°, 80°, 70°, quelquefois de 75°. Il est opaque, a peu d'éclat; la poudre est blanche, la cassure esquilleuse, la dureté celle du feldspath ; pesanteur spécifique, 3,166. Au chalumeau il fond plus difficilement que l'augite et le pyroxène ; il se dissout lentement dans le borax et lui communique la couleur du fer ; avec le sel de phosphore il donne la même réaction et laisse en outre un squelette siliceux. Avec la soude il donne une scorie jaune-verdâtre.

Il est composé de :

		Oxygène.	
Acide silicique. . .	57,20		29,72
Chaux	21,20		6,06
Magnésie.	9,45	3,66	
Oxyde ferreux. . .	11,75	2,61	6,52
Oxyde manganeux. .	1,15	0,25	
Alumine.	0,20		0,09
	100,95		

En faisant abstraction de l'oxyde manganeux et de l'alumine on obtient la formule

$$\dot{C}a_3\,\dddot{S}i + \left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^3 \text{ ou } CS^3 + \frac{M}{F}S^2$$

qui est celle de l'amphibole ou du pyroxène.

Cuivre silicaté résineux (Kupferpecherz). — M. de *Kobell* (1) a analysé le cuivre silicaté résineux de Turinsk et l'a trouvé composé de :

		Oxygène.
Acide silicique. . . .	9,66	5,01
Oxyde cuivrique. . . .	13,00	2,62
Oxyde ferrique. . . .	59,00	18,08
Eau.	18,00	16,00

Il le considère comme un mélange d'hydrate ferrique $\dddot{F}e^2\dot{H}^3$ avec $\dot{C}u^3\dddot{S}i^2 + 6\dot{H}$. Lorsqu'on étend d'eau la dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, elle ne se trouble pas, ce qui prouve que le cuivre s'y trouve en entier à l'état d'oxyde cuivrique.

Titanates et niobates. Eschynite. — M. *Hermann* (2) a analysé l'eschynite et l'a trouvée composée de :

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxix, 208.
(2) Ibid., xxxviii, 116.

Acide niobique.	35,05
Acide titanique.	10,56
Zircone (?)	17,58
Oxyde ferreux.	4,32
Yttria.	4,62
Oxyde lantanique.	11,13
Oxyde céreux.	15,59
Eau et trace de fluor. . . .	1,66
	100,51

NIOBITE. — M. *Hermann* (1) a trouvé la niobite (columbite) dans la même mine, à l'est du lac Ilmen, où il a rencontré l'yttroilménite. M. *Auerbach* a donné un dessin de la forme cristalline, qui s'accorde avec les mesures et la description que M. *G. Rose* a fait connaître de la niobite d'Amérique. La pesanteur spécifique est, en moyenne, 5,57. D'après l'analyse elle est composée de :

Corps analogues au tantale . .	80,47
Oxyde ferreux.	8,50
Oxyde manganeux.	6,09
Magnésie.	2,44
Yttria.	2,00
Oxyde uraneux.	0,50
	100,00

Les essais au chalumeau n'ont point produit la réaction de l'urane. Il pense que l'yttria et l'oxyde uraneux sont dus à la présence de l'yttroilménite qui pénètre toujours plus ou moins la niobite.

PLOMB ANTIMONIATÉ. — M. *Hermann* (2) a retrouvé dans une autre collection de minéraux un échantillon du même antimoniate plombique qu'il a analysé l'année dernière (Rapport 1846, p. 185) ; il y était accompagné d'une étiquette portant « Ocre d'antimoine de Nertschinsk », dont il a conclu que ce minéral si rare doit provenir de cette localité.

TINCAL.—M. *Th. Martius* (3) croit que l'enduit graisseux qui recouvre plus ou moins les cristaux de tincal des Indes orientales, est dû à l'huile dont on graisse les cristaux avant l'emballage pour les empêcher de s'user par le frottement et de se réduire en poussière. L'on fait subir, à ce qu'il paraît, la même préparation aux pierres précieuses. A la longue l'huile éprouve à la surface des cristaux une saponification incomplète sous l'influence de la soude.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 121.
(2) Ibid., XXXVII, 191.
(3) Buchner's Rep. Z. R. LXII, 23.

DOLOMIE. — M. *Kuhn* (1) a analysé des dolomies de plusieurs localités différentes et a observé que le carbonate calcique et le carbonate magnésique se réunissent par la cristallisation en plusieurs proportions différentes.

MANGANO-CALCITE. — M. *Breithaupt* (2) a fait une espèce particulière sous le nom de mangano-calcite, d'un carbonate double, rose chair et radié (semblable à l'arragonite) de Schemnitz, qui, d'après l'analyse de M. *Rammelsberg* (3), est composé de :

Carbonate manganeux. . . .	67,18
Carbonate calcique.	18,81
Carbonate magnésique. . . .	9,97
Carbonate ferreux	3,22
	99,48

PISTOMÉSITE. — M. *Breithaupt* (4) désigne par *pistomésite* un carbonate double de magnésie et d'oxyde ferreux, qui se trouve à Flackau dans le district de Sazbourg. Il est jaune pâle ; l'angle du rhomboèdre de clivage est de 107° 18'', sa dureté est celle du spath fluor ; pesanteur spécifique, 3,4. M. *Fritzsche*, qui l'a analysé, l'a trouvé composé de $2\dot{Fe}\ddot{C}+3\dot{Mg}\ddot{C}$. La mésitine est $\dot{Fe}\ddot{C}+\dot{Mg}\ddot{C}$.

BURATITE. — M. *Delesse* (5) a analysé un carbonate double d'oxyde zincique, d'oxyde cuivrique et de chaux, qu'il a appelé *buratite*, en l'honneur de M. *Burat*, qui le lui avait envoyé de Toscane. Il se trouve à Loktefskoi dans l'Altaï, à Chessy près de Lyon, et à Temperino en Toscane. Il présente des aiguilles bleuâtres, terminées par quatre facettes. Pesanteur spécifique, 3,32. D'après l'analyse, il est composé de :

		Oxygène.	
Oxyde zincique. . .	32,02	6,31	
Oxyde cuivrique . .	29,46	5,94	14,67
Chaux.	8,62	2,62	
Acide carbonique. .	21,45		15,60
Eau	8,45		7,51

$$= \left.\begin{matrix}\dot{Zn}^2\\ \dot{Cu}^2\\ \dot{Ca}^2\end{matrix}\right\} \ddot{C} + \dot{H}.$$

Bien que cette formule semble être confirmée par l'analyse, il paraît peu

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 363.
(2) Pogg. Ann., LXIX, 429.
(3) Ibid., LXVIII, 511.
(4) Œfversigt af K. Vet. Ak. Fœrh., III, 212.
(5) L'Institut, n° 669, p. 359, et Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 478.

probable que la chaux ne forme pas, aux dépens des autres bases faibles, et surtout à l'état hydraté, du carbonate calcique neutre. M. *Delesse* a fait la même observation, mais il préfère la formule indiquée plus haut, comme étant plus simple. Ces trois bases se trouvent carbonatées dans la nature, le plus souvent sous la forme de $\dot{C}a\ddot{C}$, $\dot{C}u^2\ddot{C}$ et $\dot{Z}n^2\ddot{C}$. Si, d'après cela, on calcule l'oxygène de l'acide carbonique, on obtient 15,38, qui se rapproche plus du nombre trouvé que celui que fournirait la formule mentionnée plus haut. Ce minéral serait donc composé de $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{C}u^2\ddot{C} + \dot{Z}n^3\ddot{C} + 3\dot{H}$; toutefois cette formule s'écarte un peu des nombres trouvés, ainsi que de l'analyse de celui de Chessy.

WOLFRAM. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé le wolfram dans le but de s'assurer si, au lieu d'être composé de $\dot{F}e\dddot{W}$, il ne renferme pas $\dot{F}e\dddot{W}$, selon les données de M. *Schaffgotsch* (Rapport 1841, p. 169, éd. s.), ou $\dddot{\bar{F}}\ddot{W}$, ainsi que l'a signalé M. *Margueritte* (Rapport 1844, p. 179). Il a trouvé que ces deux manières de l'envisager ne sont point exactes, et en cela il est d'accord avec M. *Ebelmen*.

ARSÉNIATES. — ALPHANÈSE. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé l'alphanèse de Cornouaille, et l'a trouvé composé de :

		Oxygène.	
Acide arsenique . .	29,71	10,31	10,67
Acide phosphorique.	0,61	0,36	
Oxyde cuivrique . .	60,00		12,10
Oxyde ferrique. . .	0,39		
Chaux.	0,50		
Acide silicique. . .	1,12		
Eau	7,64		6,79

$= \dot{C}u^3\ddot{\bar{A}}s + 3\dot{C}u\dot{H}$. M. *Damour* était arrivé au même résultat (Rapport 1846, p. 213).

ARSÉNIOSIDÉRITE. — M. *Rammelsberg* (3) a aussi analysé l'arséniosidérite (Rapport 1844, p. 181). Sa pesanteur spécifique est 3,88.

		Oxygène.
Acide arsenique. . . .	39,16	13,59
Oxyde ferrique.	40,00	12,00
Chaux	12,18	3,46
Eau.	8,66	7,69

Il représente sa composition par la formule $2\dot{C}u^3\ddot{\bar{A}}s\dot{H}^2 + 3\dddot{\bar{F}}e\ddot{\bar{A}}s\dot{H} + \dddot{\bar{F}}e^2\dot{H}^3$.

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 517.
(2) Ibid., 510.
(3) Ibid., 508.

CONDURRITE. — M. de *Kobell* (1) a analysé la condurrite, qui, d'après l'analyse de M. *Faraday*, est $Cu^6\dot{A}s + 4\dot{H}$. Il a trouvé ;

Oxyde cuivreux	79,00
Oxyde ferrique.	3,47
Acide arsénieux	8,03
Eau.	9,50

En le faisant bouillir dans l'eau, cette dernière dissolvait l'acide arsénieux, d'où il conclut que ce minéral n'est qu'un mélange d'oxyde cuivreux, sous forme de cuivre oxydulé, avec de l'acide arsénieux, de l'oxyde ferrique et de la gangue.

Cette conclusion, toutefois, ne paraît pas admissible ; car, 1° on ne pourrait pas concevoir sous quelle forme le minéral contiendrait 9,5 p. 100 d'eau, puisque le cuivre oxydulé n'est pas de l'hydrate cuivreux. Cette eau s'y trouve donc sous forme de combinaison chimique, et elle renferme en outre la même quantité d'oxygène que l'oxyde cuivreux ; et 2° on peut extraire une quantité notable d'acide arsénieux des arsénites basiques insolubles, en les faisant bouillir dans l'eau. Pour s'en convaincre, l'on n'a qu'à faire bouillir dans l'eau le vert de Schweinfurt.

PHOSPHATES. — STRUVITE. — M. *Teschmacher* (2) a trouvé de la struvite dans la couche de guano de la baie de Saldanha ; elle possède la même forme cristalline que celle trouvée par M. *Ulex* dans le sol de Hambourg (Rapport 1846, p. 186). N'ayant pas eu connaissance de la découverte de M. *Ulex*, il l'a appelée *guanite*.

Il a trouvé en outre, dans la même couche, des cristaux de bicarbonate ammonique et des coquilles délitées qui ressemblent aux nummulites.

CUIVRE PHOSPHATÉ. — M. *Hermann* (3) a trouvé, à Tagilsk, plusieurs cuivres phosphatés différents, tels que la libethénite, la phosphoro-chalcite et l'ehlite, et en outre deux nouvelles variétés, auxquelles il a donné des noms particuliers ;

a. DIHYDRITE. — La *dihydrite* n'est, au fond, qu'une variété de la phosphoro-chalcite ; mais elle ne renferme que 2 at. d'eau, qui ont donné lieu à la dénomination impropre qui pourrait, sous ce rapport, appartenir également bien à une centaine d'autres sels.

Ce minéral cristallise en prismes rhomboïdaux, rarement bien déterminés, vert-émeraude foncé ; la pesanteur spécifique n'a pas été indiquée ; dureté 4,4. Il renferme :

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIX, 204.
(2) Phil. Mag., XXVIII, 545.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 175.

Acide phosphorique.	25,304
Oxyde cuivrique.	68,211
Eau.	6,485

$= \dot{C}u^3 \dddot{\bar{P}} + 2\dot{C}u \dot{\bar{H}}$.

b. TAGILITE. — La *tagilite* forme des végétations verruqueuses ou en forme de choux-fleurs, vert-émeraude, et friables; pesant. spéc. 3,50. L'analyse a donné :

Acide phosphorique.	26,44
Oxyde cuivrique.	61,29
Oxyde ferrique.	1,50
Eau.	10,77

$= \dot{C}u^4 \dddot{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$. Il a aussi analysé les espèces que nous avons nommées plus haut, mais il ne dit pas les avoir trouvées exemptes d'arsenic, ce qui n'arrive que très rarement.

SULFATES. — SULFATE ALUMINIQUE. — M. *Herapath* (1) a trouvé du sulfate aluminique cristallisé natif dans la Nouvelle-Galles du Sud, où il est très abondant. Il avait la composition ordinaire $\dddot{\bar{A}l} \dddot{S}^3 + 18\dot{\bar{H}}$.

SPATH PESANT. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé le spath pesant de la mine de lignite de Goerzig, dans l'Anhalt-Coethen. Il offrait de petits cristaux confus composés de :

Sulfate barytique.	83,48
Sulfate strontique.	15,12
Sulfate calcique.	0,89

POLYHALITE. — Il a aussi analysé la polyhalite de Aussee, en Styrie, qui renferme :

Sulfate calcique.	45,43
Sulfate magnésique.	20,59
Sulfate potassique.	28,10
Chlorure sodique.	0,11
Oxyde ferrique.	0,33
Acide silicique.	0,10
Eau.	5,24
	100,00

$= (\dot{K} \dddot{S} + \dot{M}g \dddot{S}) + 2\dot{C}a \dddot{S} + 3\dot{\bar{H}}$.

MINÉRAUX D'ORIGINE ORGANIQUE. — LIGNITE. — M. *Graeger* (3) a ana-

(1) Chemical Gazette, n° 97, p. 422.
(2) Pogg. Ann., LXVIII, 512 et 514.
(3) Archiv. der Pharm., XLVIII, 34.

lysé quelques lignites en vue de déterminer leur valeur comme combustibles. Voici les résultats numériques :

ÉLÉMENTS.	LIGNITE de Meissen, brillant.	LIGNITE de Meissen, noir.	LIGNITE de Meissen, brun.	LIGNITE de Hirschberg, brillant.	LIGNITE de Hirschberg, brun.	LIGNITE de Fahlbach noir.	LIGNITE de Glückauf (Mulhouse) brun.
Carbone. . .	82,00	62,18	58,90	72,90	62,9	60,6	36,6
Hydrogène. .	4,20	5,47	5,36	5,70	5,7	5,5	4,4
Oxygène. . . } Nitrogène . . }	5,90	18,05	21,63	18,40	17,0	18,4	11,8
Soufre . . .	3,90	9,30	6,61	0,70	7,8	8,0	»
Cendre. . .	4,00	5,00	7,50	2,30	6,6	7,5	47,2

MELLITE.— La mellite de Walchow, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 216, a été examinée par M. *Duflos* (1), qui n'a toutefois point déterminé si elle renferme de l'acide mellitique ou non. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans une lessive de potasse; mais lorsqu'on sature ces dissolutions, la partie dissoute se précipite, sans que les éléments se séparent; l'ammoniaque caustique n'en extrait point d'acide mellitique. A 150°, elle perd 28 à 34 p. 100 de son poids, et par la calcination 11 à 17 p. 100. Le résidu est de l'alumine. Il reste donc à découvrir un moyen de séparer l'alumine de la matière organique, pour pouvoir étudier les propriétés de cette dernière, qui n'est peut-être pas de l'acide mellitique.

GAZ DES MINES DE HOUILLE. — M. *Graham* (2) a analysé le gaz inflammable de deux houillères anglaises. Le gaz de Gateshead était composé de :

CH^4.	94,2
Nitrogène.	4,5
Oxygène.	1,3

Pesanteur spécifique, 0,5802, et d'après le calcul, 0,5813.

Le gaz de Killingworth renfermait :

CH^4.	82,5
Nitrogène.	16,5
Oxygène.	1,0

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 323.

(2) Ibid., XXXIX, 213.

Pesanteur spécifique, 0,6306, et d'après le calcul, 0,6308.

Aucun de ces deux gaz ne diminuait de volume sous l'influence du noir de platine, après une addition d'oxygène; et l'on pouvait y fondre du potassium sans décomposer le gaz. Ce gaz ne renfermait par conséquent ni hydrogène ni oxyde carbonique.

CHIMIE VÉGÉTALE.

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS ENGRAIS SUR LES PLANTES. — M. *Kuhlmann* (1) a fait des expériences sur l'action de différents engrais sur la végétation. Ces essais, qui sont continués d'année en année avec toute l'exactitude qu'on est en droit d'attendre d'un amateur de la science, également versé dans la pratique, seront d'une très grande importance pour l'agriculture rationnelle, bien que le résultat de chaque année ne puisse être considéré que comme un pas de plus vers les lois générales qui doivent être établies et confirmées par des expériences très prolongées. Les résultats qui ont été communiqués, et pour le détail desquels je dois renvoyer au mémoire original, semblent prouver :

Que, pour les plantes cultivées, l'efficacité de l'engrais est déterminée par la quantité de nitrogène qu'il contient, soit que ce nitrogène s'y trouve sous la forme d'oxyde ammonique combiné avec un acide, soit qu'il s'y trouve à l'état d'acide nitrique ou de matières organiques nitrogénées. Les sels ammoniques donnent toutefois souvent un résultat inférieur à celui qu'on obtient lorsque le nitrogène est fourni par l'acide nitrique, par exemple ; ce qui paraît être une conséquence évidente de ce que les bases carbonatées, et particulièrement le carbonate calcique, les décomposent et mettent en liberté une certaine quantité d'ammoniaque, qui, par sa volatilité, s'échappe dans l'air.

Dans les nitrates, c'est l'acide qui est le principal élément actif ; cependant la base exerce aussi une certaine influence, car le nitrate sodique produit un effet notablement plus prononcé que le nitrate calcique, en établissant le calcul sur des quantités égales d'acide nitrique.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 138.

Les phosphates, au contraire, ne produisent guère un résultat plus considérable dans des terrains qui contiennent déjà la quantité de phosphates nécessaires à la récolte.

Les matières organiques non putréfiées et qui ne contiennent pas de nitrogène, telles que les huiles grasses et le sucre de raisin, n'exercent ou bien aucune influence, ou bien une action en sens contraire, de sorte que l'efficacité des tourteaux de graines oléagineuses semble n'être pas due à l'huile qu'ils contiennent, mais uniquement aux autres éléments nitrogénés qu'ils peuvent renfermer.

La puissance nutritive des sels solubles dans l'eau paraît être épuisée par la première récolte.

VÉGÉTATION DANS DE LA TERRE PRIVÉE DE MATIÈRES ORGANIQUES. — Le prince *Salm Horstmar* (1) a publié quelques essais sur la végétation de graines semées dans des substances minérales parfaitement calcinées, ne renfermant pas trace de débris organiques, mais mélangées avec de la cendre de bois, des os calcinés, un peu de nitrate ammonique, et un peu de phosphate ammonico-sodique.

Un grain d'avoine a produit 3 tiges et 153 grains d'avoine mûrs et parfaitement développés, qui pesaient 3 grammes après avoir été séchés à 109°. La paille et les épis séchés à 97° pesaient 2,95.

Une graine de colza a donné 240 graines parfaitement développées et pesant 0,524 gr. La plante sèche dépourvue de ces graines pesait près de 0,915 grammes.

Le sarrasin a atteint une hauteur assez considérable, mais n'a produit que 5 graines, et la tige et les feuilles étaient minces.

Il est donc évident que ces plantes ont tiré le carbone et l'hydrogène de l'air et de l'eau. Un essai comparatif dans l'obscurité aurait été très instructif.

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL. — M. *Hruschauer* (2) a élevé des plantes dans des terrains dans lesquels elles ne croissent pas ordinairement; ainsi il a fait croître dans du gneiss micacé des plantes qui se trouvent d'ordinaire dans un terrain calcaire, et il a montré, en comparant les éléments des cendres des végétaux qui s'étaient développés dans ces différents terrains, que lorsque la plante trouve les éléments inorganiques nécessaires dans un terrain étranger, elle se les approprie, bien qu'elle n'en absorbe pas tout à fait autant que lorsqu'elle croît dans son terrain ordinaire.

AMMONIAQUE DANS LA TERRE ARABLE. — M. *Krocker* (3) a recherché

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 431.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 198.
(3) Ibid., LVIII, 381.

la présence de l'ammoniaque dans de la terre arable qui n'avait pas été fumée et l'a trouvée généralement répandue, même à la profondeur d'un pied et au-delà. Pour s'assurer de sa présence, il traitait la terre séchée à l'air, par de la chaux sodée et convertissait l'ammoniaque mise en liberté, en chlorure platinico-ammonique. Il a soumis quinze terres différentes à des recherches de ce genre. Les terres argileuses en renfermaient le plus, et les terres sablonneuses le moins. Le sable pur en contenait cependant encore 0,031 p. 100, et l'argile, avant d'être fumée pour être ensuite ensemencée, en contenait 0,17 pour 100, qui est le maximum qu'il ait rencontré. Avec ces données, il a calculé la quantité d'ammoniaque répandue sur 1 hectare dans une couche de 25 centimètres de profondeur, et a trouvé qu'une étendue de sable pur de ces dimensions contient 4045 livres rhénanes d'ammoniaque et qu'une étendue semblable d'argile en contient 20314 livres. Tous les autres terrains en renferment des quantités intermédiaires.

ANALYSES DE TERRE ARABLE. — M. *Müller* (1) a fait avec le plus grand soin trois analyses de la terre arable des terrains bas de la côte nord-est de la mer du Nord, pour le détail desquelles je dois renvoyer au mémoire original.

ACTION DES ACIDES DILUÉS SUR LES PLANTES VIVANTES. — M. *Braconnot* (2) a prouvé, par de nombreuses expériences, que les acides inorganiques et organiques mêmes très dilués exercent une action très nuisible sur les plantes vivantes. Il a trouvé qu'il en était de même de fragments de plantes, séparés de la tige, qu'on plongeait dans de l'urine étendue de beaucoup d'eau, soit que l'urine soit fraîche soit qu'elle soit putréfiée.

DÉGAGEMENT D'OXYGÈNE PAR LES PLANTES. — Dans le Rapport 1845, p. 242, nous avons mentionné des expériences de M. *Schultz* qui semblaient prouver que les plantes vertes vivantes, exposées à l'action du soleil, dégagent de l'oxygène dans de l'eau privée d'acide carbonique, dans laquelle on avait dissous de petites quantités d'acides organiques ou inorganiques, des sels acides, du sucre, du sucre de lait ou d'autres substances. Plus tard, ces données ont été constatées par M. *Griesbach* et par M. *Grischoff* (Rapport 1846, p. 235). M. *Goldmann* (3) a fait de nouvelles recherches sur ce sujet et a fait des essais comparatifs avec de l'eau acidulée avec de l'acide carbonique qui produit, sans aucun doute, beaucoup plus d'oxygène dans le même temps. Cependant, dans de l'eau de pluie, privée d'acide carbonique par l'ébullition et dans laquelle on avait dissous quelques unes des substances sus-mentionnées, des plantes vertes

(1) Archiv der Pharm., XLVII, 1.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 157.
(3) Pogg. Ann., LXVII, 125.

fraîches ont dégagé un gaz qui, après les lavages à l'eau de chaux, possédait toutes les propriétés de l'oxygène.

Ce sujet est d'une trop grande importance pour la physiologie végétale pour pouvoir être abandonné à l'état incertain où il se trouve par toutes les données contradictoires qui se sont succédé pendant ces dernières années.

DÉVELOPPEMENT DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE DANS LE FROMENT A DIFFÉRENTES PÉRIODES DE CROISSANCE.—M. *Boussingault* (1) a fait des expériences sur le développement de la matière végétale dans le froment à différents âges. Les agriculteurs admettent généralement que lorsqu'on coupe une récolte au commencement de la floraison, elle n'enlève à la terre que fort peu de chose, tandis que lorsqu'on la coupe à la maturité de la graine, elle a enlevé à la terre la majeure partie de ses éléments nutritifs, ou, en d'autres termes, elle a épuisé la terre. Cette idée, qui est répandue dans tous les pays, a été combattue par *Mathieu de Dombasle*, qui a déclaré que les plantes soutirent de la terre pendant leur développement jusqu'à la floraison tout ce qui leur est nécessaire ensuite pour la fructification et la maturation des graines, de sorte que depuis cette époque les plantes ne tirent rien de la terre, mais élaborent les éléments qui se trouvent accumulés dans le sein même de la plante et dans les racines. L'idée généralement admise est fondée sur le fait que, lorsqu'on coupe la plante verte au moment de la floraison, les éléments nutritifs restent presque entièrement dans la souche ou le chaume et les racines, où ils sont emmagasinés, tandis que, lorsqu'on attend la maturité des graines pour la couper, tous les éléments nutritifs ont été employés à la fructification. Quand on coupe une récolte à la floraison, l'on rend à la terre, avec la souche et les racines, tout ce qu'elles contiennent; mais lorsqu'on la coupe après la maturité, les souches et les racines ne renferment plus que les parties fibreuses.

M. *Boussingault* s'est proposé de rechercher par la voie de l'expérience jusqu'à quel point l'opinion de *de Dombasle* était fondée, et dans ce but il a pris, à certaines époques, dans un champ de froment, 450 plantes avec les racines et les a séchées, pesées et analysées. Ces époques étaient le 19 mai, le 9 juin, au moment de la floraison du froment, et le 15 août, au moment de la moisson.

Avec ces données, il a calculé ce qui se passe pendant le développement de tout le champ, qui était d'un hectare. Le poids du froment qui avait servi à ensemencer le champ, était de 150 kilogrammes qui renfermaient 39,5 kilogrammes de carbone, 3 kilogrammes de nitrogène et 3 kilogrammes de cendres ou de matières inorganiques. La première augmentation de poids est calculée sur le poids du froment semé et de ses éléments.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 162.

ÉPOQUE DES EXPÉRIENCES.	Augmentation de poids.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Nitrogène.	Cendres.
	k.	k.	k.	k.	k.	k.
Le 19 mai 1844. . .	689	257	40,0	354,7	12,4	25,5
Le 9 juin.	2631	1007,7	163,1	1370,7	23,7	65,8
Augmentation de poids du 19 mai au 9 juin .	1942	750,7	123,1	1016,6	11,3	40,3
Le 15 août, moissonné.	4666	1735,8	317,3	2324,3	42,0	186,6
Augmentation de poids du 9 juin au 15 août.	2035	728,1	154,2	953,6	18,3	120,8

Cette comparaison prouve qu'aucune des deux opinions n'est exacte. En effet, l'augmentation de poids qui a lieu pendant les vingt et un jours compris entre le 19 mai et le 9 juin est à peu près égale à celle qui a eu lieu pendant les deux autres mois qui se sont écoulés jusqu'à la moisson. Mais cette augmentation de poids, sensiblement égale, en cache une autre qui, après la floraison, a été incomparablement plus forte, savoir celle du nitrogène :: 11 : 18, qui est un des éléments essentiels que l'agriculteur apporte dans ses terres par l'engrais. Si donc l'on considère que c'est l'atmosphère et l'eau qui suppléent les plantes, en grande partie, de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, l'on est conduit à reconnaître que l'opinion de *de Dombasle* était fondée sur une hypothèse erronée, et que l'opinion généralement répandue, qui repose sur l'expérience acquise de temps immémoriaux, que la récolte verte ne prive pas la terre des éléments essentiels, bien qu'elle ne soit pas exacte, l'est toutefois partiellement, en ce sens que le froment (car il n'est question ici que du froment) enlève, après la floraison, presque autant de nitrogène à la terre que depuis les semailles à la floraison, savoir :: 23,7 : 18,3. Les éléments inorganiques qui constituent les cendres ont également triplé pendant le laps de temps compris entre la floraison et la moisson.

ACTION DU GAZ OXYDE NITREUX SUR LES PLANTES. — M. *Vogel* jun. (1) a exposé des plantes vivantes à l'action du gaz oxyde nitreux. Voici les résultats auxquels il est arrivé :

1° Ce gaz n'exerce aucune action sur la germination des graines ni sur le développement de plantes vivantes.

2° Les parties vertes des plantes n'en dégagent point d'oxygène, même lorsqu'on les expose à un soleil intense.

3° Les graines qui avaient été conservées longtemps dans ce gaz n'avaient point perdu la faculté de germer.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 101.

PÉNÉTRABILITÉ DES PLANTES POUR L'AIR. — M. *Gardner* (1) a fait des expériences qui l'ont conduit à admettre que l'air qui entoure les plantes peut pénétrer dans les plantes en vertu de la diffusion. Il a trouvé que l'air qu'elles renferment contient en moyenne 86,75 de nitrogène et 13,25 d'oxygène, proportions qui ne s'accordent pas trop avec les lois de la diffusion, à moins qu'on n'admette que les plantes absorbent continuellement de l'oxygène.

Les racines, d'après ses expériences, développent un gaz qui est principalement du nitrogène mélangé avec 3 à 4 centièmes d'oxygène. Quant à l'idée fondamentale que l'air pénètre dans les plantes par une espèce de diffusion, elle ne saurait être contestée. Il est possible même que ce soit à cette circonstance qu'on doit attribuer la présence du nitrogène que l'on a trouvé quelquefois dans l'oxygène dégagé par les parties vertes des plantes.

NITROGÈNE DES SUBSTANCES ALIMENTAIRES VÉGÉTALES. — M. *Horsford* (2) a analysé et déterminé la quantité de nitrogène d'un grand nombre de substances végétales qui servent de nourriture à l'homme; il les a ensuite réunies dans un tableau, dans l'ordre qui résulte de la quantité de nitrogène qu'elles contiennent, et qui, dans son opinion, est aussi celui de leurs facultés nutritives. Ces expériences ont été faites sous la direction de M. *Liebig*.

Cette opinion n'est pas précisément inexacte, mais elle n'est cependant pas complétement exacte, car les substances alimentaires nitrogénées ne sont pas nutritives proportionnellement à la quantité de nitrogène qu'elles contiennent; on sait entre autres que la viande, à quantité égale de nitrogène, est beaucoup plus nutritive que les tissus gélatinifères, ou la colle, ou la gélatine qu'on en extrait, et auxquels on a contesté à tort toute puissance nutritive. Ainsi la puissance nutritive d'une matière végétale ne dépend pas uniquement de la quantité de nitrogène qu'elle renferme, mais aussi de la nature des éléments nitrogénés et de la facilité avec laquelle ils peuvent reproduire les matières que le corps vivant doit remplacer chaque jour en plus grande proportion.

M. *Horsford* a montré que le même fruit, le même grain ou la même racine peut varier considérablement relativement à la quantité des éléments nitrogénés qu'il contient, suivant le climat, la nature du sol et le genre de culture.

Les différentes racines renferment des quantités d'eau très variables; mais dans chaque espèce elle se maintient à peu près égale.

COMBINAISONS NITROGÉNÉES. — M. *Laurent* (3) a publié un mémoire

(1) Phil. Mag., XXVIII, 422.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 166.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 266.

dans lequel il a exposé ses idées sur la composition des combinaisons nitrogénées; mais je me bornerai ici à renvoyer au mémoire original.

ACIDES VÉGÉTAUX. — ACIDE LAMPIQUE. — M. *Connel* (1) a cherché à montrer que l'acide lampique, ou le liquide acide qui se condense pendant la combustion lente et incomplète de l'éther par un fil de platine incandescent, en présence d'une quantité d'air convenable, ne renferme pas de l'acide acéteux, ainsi que M. *Liebig* l'avait supposé, mais un mélange d'acide formique, d'acide acétique et d'aldéhyde. Toutefois il n'a point fait de nouvelles expériences, et s'est borné à examiner et à calculer les anciennes expériences. Cette question mérite cependant qu'on la décide par la voie de l'expérience.

ACIDE BUTYRIQUE AVEC ACIDE ACÉTIQUE. — M. *Nickles* (2) a examiné l'acide pseudo-acétique de M. *Noellner* (Rapport 1842, p. 132), que ce dernier lui avait envoyé. Après l'avoir combiné avec de la soude, il a décomposé le sel par de l'acide phosphorique concentré; l'acide organique est venu surnager à la surface, où il a formé une couche oléagineuse. Il l'a séparé, purifié par la distillation, et a analysé le sel barytique par la combustion. Le résultat de cette analyse s'accorde exactement avec 1 at. de butyrate et 1 at. d'acétate barytique; mais, dans le calcul, il n'a supposé qu'un seul atome de baryte, de sorte qu'il a obtenu pour l'acide la formule $C^6H^{10}O^3$, qui est celle qu'on obtiendrait en ajoutant 1 at. d'acide acétique à 1 at. d'acide butyrique et divisant par deux. Cela prouve que les deux acides sont mélangés dans la proportion de 1 at. de chaque acide, et il est très possible qu'ils constituent un acide double, semblable à l'acide vaccinique et l'acide pélargique, qui donnent des sels doubles dont il n'est pas facile de séparer les sels simples. Il a trouvé que le sel circule à la surface de l'eau, comme le butyrate barytique. En distillant le sel potassique avec de l'acide arsénieux, il a obtenu du cacodyle, de sorte qu'il a mis la présence des deux acides en évidence.

ACIDE TARTRIQUE COPULÉ. — M. *Vogel* junior (3) a étudié la modification qu'éprouve un mélange sec de 2 p. de sucre de canne pilé et 1 p. d'acide tartrique pulvérisé, qu'on expose pendant quelque temps à l'air humide; le mélange absorbe peu à peu l'humidité, et devient d'abord visqueux et plus tard fluide. Une fois liquide, on ne peut plus en séparer l'acide tartrique ni le sucre à l'état cristallisé, et si l'on évapore à siccité une douce chaleur, on obtient une masse amorphe qui tombe en déliquescence à l'air. Quand on sature le liquide froid par du carbonate calcique, ou, mieux, par du carbonate barytique, il se précipite du tar-

(1) Phil. Mag., XXIX, 353.
(2) Chemical Gazette, n° 103, p. 58.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 199.

trate calcique ou barytique; la liqueur filtrée et concentrée à une douce chaleur précipite un sel terreux quand on la mélange avec de l'alcool, et retient le sucre en dissolution. Ce sel est soluble dans l'eau, et précipite du tartrate calcique ou barytique lorsqu'on le porte à l'ébullition. M. *Vogel* en conclut qu'il contient l'acide tartralique de M. *Frémy*, qui est de l'acide tartrique copulé avec de l'acide tartrique anhydre. Il paraît évident, au contraire, que la combinaison est de l'acide tartrique copulé avec du sucre de raisin analogue à l'acide sulfurique copulé correspondant, dont l'affinité pour le sucre est aussi détruite par l'ébullition, qui sépare du sucre l'acide sulfurique ou le sulfate.

ACIDE MALIQUE DANS LE TABAC. — Dans le Rapport précédent, p. 294, j'ai dit que M. *Barral* croyait avoir trouvé dans le tabac un nouvel acide qu'il avait appelé acide tabacique. M. *Goupil* (1) a fait de nouvelles recherches sur cet acide, et a trouvé, conformément aux premières données de *Vauquelin*, que cet acide est de l'acide malique qui se trouve mélangé avec de l'acide citrique dans le tabac. L'acide a été isolé, purifié et analysé.

ACIDE LACTIQUE. — M. *Wackenroder* (2) a observé que les sucs végétaux albumineux (de dahlias, de choux, d'herbe fraîche) convertissent le sucre de lait en acide lactique, et que cette transformation est facilitée par une addition de carbonate calcique qui sature l'acide engendré. Il n'a pas trouvé trace d'acide butyrique dans l'acide lactique.

LACTATE CALCIQUE. — Il a communiqué en outre une monographie du lactate calcique, dont il a étudié les propriétés dans les moindres détails. Quelques dessins qui l'accompagnent représentent les formes cristallines irrégulières qu'affecte ce sel. Le lactate calcique renferme 5 at. d'eau de cristallisation; à 100°, il fond dans cette eau et se prend ensuite, par le refroidissement, en masse amorphe. Il perd 4 at. d'eau par la dessiccation à 100° ou à une température un peu plus élevée. Le cinquième atome n'en est chassé que vers 130° ou 150°. Exposé à une température de 175°, il n'éprouve aucune altération; mais à 200° il jaunit, puis il fond, se réduit en une masse bulleuse jaune d'ambre, et enfin se carbonise en dégageant des produits volatils. Le carbonate calcique qui constitue le résidu n'est cependant pas noir, mais gris. 1 p. de lactate calcique contenant 5 at. d'eau de cristallisation se dissout dans 17,4 p. d'eau à + 24°,3; mais 1 p. d'eau bouillante dissout 3,36 p. de sel et produit un sirop limpide qui, par le refroidissement, devient dur, cassant et un peu cristallin. Le sel hydraté exige 490 p. d'alcool de 0,83 D à + 20° pour se dissoudre. Mais 1,216 p. du même alcool bouillant suffisent pour le dissoudre. Pendant le

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 503.
(2) Archiv der Pharm., XLVI, 257.

refroidissement, le sel cristallise, et après le refroidissement complet le liquide est figé. Le sel anhydre est peu soluble dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans l'éther à 20°, et se précipite de sa dissolution alcoolique quand on la mélange avec de l'éther. M. *Wackenroder* croit que cette propriété peut être mise à profit dans certains cas dans des recherches analytiques.

Une dissolution d'une partie de sel dans 10 p. d'eau chaude ne dépose rien par le refroidissement. Elle n'est pas précipitée par le chlorure barytique, l'acétate plombique neutre ou basique (à moins qu'on n'ajoute de l'ammoniaque, auquel cas il se précipite un sel plombique basique), le nitrate mercureux ou mercurique, le nitrate argentique, le chlorure stanneux, ni par le chlorure ferrique. Les sulfates n'y produisent même pas de précipité de sulfate calcique, à moins qu'on ne porte le mélange à l'ébullition; alors le gypse se précipite à l'état cristallin. Un mélange de sel calcique et de nitrate mercurique décompose une faible quantité d'oxyde mercurique à l'aide de l'ébullition, et l'acide chlorhydrique y produit ensuite un faible précipité de chlorure mercureux.

ACIDE VALÉRIQUE DANS L'EAU DE PUITS. — M. *Larocque* (1) a analysé l'eau de deux puits qui renfermait de l'acide valérique et de l'acide acétique, outre les sels ordinaires qui se trouvent dans l'eau de puits. Ces puits étaient dans le voisinage d'une distillerie d'eau-de-vie. L'eau était brune et avait une odeur hépathique. 4 litres d'eau ont laissé 20 grammes de résidu, qui, par la distillation avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, ont produit plusieurs gouttes d'acide valérique surnageant à la surface du produit de la distillation. La nature de l'acide a été déterminée par l'analyse du sel argentique.

L'explication de cette énigme est très simple. La vinasse que l'on recueille dans un grand réservoir contient de l'alcool amylique ainsi qu'une faible quantité d'alcool éthylique, dont le premier, en s'acidifiant, produit de l'acide valérique, et le second de l'acide acétique. Le liquide de ce réservoir pénètre en partie dans la terre, s'infiltre peu à peu plus loin, et arrive ainsi dans ces puits, qui se trouvent à une petite distance, et dont l'eau en est colorée et acidulée.

NOUVEAUX ACIDES DANS LE PAVOT. — Les fleurs des pavots rouges contiennent deux acides rouges qui jouissent de propriétés différentes, et qui ont été décrits par M. *Leo Meyer* (2). Il les a extraits des fleurs du papaver rhoeas, mais ils se trouvent aussi dans d'autres pavots rouges, et entre autres, en grande quantité, dans le beau pavot oriental. Il a appelé ces acides readinsaeure et klatschrosensaeure, que nous traduirons par

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 103.
(2) Buchner's Rep. Z. R., XLI, 325.

acide réadique (acid. rhœadicum) et par *acide papavérique* (acid. papavericum).

Pour les extraire, on pile les pétales frais dans un mortier avec de l'eau bouillante, qui devient d'un beau rouge foncé. On évapore ensuite le liquide filtré au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour fixer les bases avec lesquelles l'acide organique est en partie combiné; la couleur rouge devient beaucoup plus intense par l'addition d'acide sulfurique. Après cela, on mélange le liquide avec de l'alcool, qui précipite la pectine, la gomme et les sulfates. La liqueur rouge ayant été filtrée, on l'abandonne à elle-même pour laisser l'alcool s'évaporer. Un excès d'acide sulfurique dans la liqueur, loin d'exercer une action destructive sur ces acides, contribue plutôt, si la dissolution est étendue, à les conserver. On la mélange ensuite avec de l'eau, et l'on ajoute du carbonate plombique récemment précipité et encore humide, qu'on y laisse macérer en agitant souvent, jusqu'à ce que la liqueur rouge contienne du plomb en dissolution. L'acide réadique se combine, pendant cette opération, avec l'oxyde plombique, et forme un sel insoluble d'un violet grisâtre, qui reste mélangé avec le sulfate plombique. L'acide papavérique, ainsi qu'une plus ou moins grande proportion de papavérate plombique, reste en dissolution dans la liqueur.

Acide réadique. — Le précipité ayant été lavé, on le décompose avec de l'acide sulfurique dilué, en ayant soin que le sel plombique domine. La couleur de l'acide s'altère et devient rouge brique lorsqu'on décompose le sel au moyen de l'hydrogène sulfuré. Après l'évaporation dans l'exsiccateur, on obtient l'acide sous la forme d'un extrait d'un rouge foncé superbe, et qui ne présente pas trace de cristallisation. Cet acide n'a pas d'odeur, la saveur en est très acide, il se ramollit sous l'influence de l'humidité de l'air. Il n'est pas volatil; quand on le chauffe, il se boursoufle et se carbonise, mais ne s'enflamme pas. A la distillation sèche dans une cornue, il produit une liqueur acide et une huile empyreumatique. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. Ces dissolutions sont d'un beau rouge; quelques gouttes de ces dissolutions suffisent pour colorer en rouge de grandes masses d'eau. Quand l'acide est pur, on peut évaporer ces dissolutions sans que l'acide se décompose.

L'acide réadique n'a pas été analysé; il paraît contenir un acide puissant copulé avec une matière colorante, qui est rouge quand l'acide est libre, et violet gris quand l'acide est saturé par une base; cette dernière nuance est exactement la même que l'on trouve à la base des pétales de plusieurs espèces de pavots.

Réadates. — En vertu de la réaction que nous avons mentionnée à

l'occasion de la prétendue copule colorée, plusieurs sels neutres possèdent cette couleur violet-grisâtre dont il a été question; mais d'autres sont bleu-foncé, et d'autres encore qui, à l'état concentré, sont bruns, redeviennent violet-gris quand on les mélange avec de l'eau. L'on n'a pu obtenir aucun de ces sels à l'état cristallisé; ils sont tous pulvérulents ou glutineux, et n'ont aucune saveur prononcée.

Le *sel potassique* s'obtient en saturant l'acide par du carbonate potassique. Il forme après l'évaporation une masse brune, déliquescente à l'air, très soluble dans l'eau; la dissolution concentrée est brune; elle est violet pâle quand elle est étendue.

Le *sel sodique* ressemble au précédent, mais n'est pas déliquescent.

Le *sel ammonique* ressemble au sel potassique et n'est pas déliquescent.

Les *sels barytique et calcique*, que l'on obtient en saturant l'acide par l'hydrate de la base, donnent des dissolutions violettes, qui laissent des sels bruns après l'évaporation; mais ces derniers reproduisent des dissolutions violettes. Lorsqu'on fait bouillir l'acide avec le carbonate terreux, on obtient les mêmes sels, mais la partie qui ne se dissout pas est bleuâtre.

Le *sel magnésique* est un précipité bleu qu'on obtient par double décomposition, et qui est si fin qu'il traverse le papier à filtre. Si l'on évapore la liqueur à siccité, on peut ensuite le débarrasser par le lavage des sels étrangers, et il constitue alors une poudre blanche insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et inaltérable à l'air.

Le *sel aluminique* est très soluble dans l'eau et s'obtient par la saturation de l'acide chaud avec de l'hydrate aluminique récemment précipité. La dissolution est d'un beau violet, et laisse, après l'évaporation, un résidu violet, insipide et très soluble dans l'eau. L'ammoniaque produit, dans la dissolution de ce sel, un précipité bleu foncé, insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et qui, au contact de l'acide sulfurique, reproduit l'acide réadique avec la couleur ordinaire.

Le *sel ferreux* est bleu foncé et s'obtient par double décomposition; il peut être lavé et séché sans changer de couleur. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel ferrique* s'obtient en dissolvant l'hydrate dans l'acide bouillant; la dissolution est bleu foncé, et laisse après l'évaporation un sel bleu foncé très soluble dans l'eau. Les sels ferriques ne sont pas précipités par les réadates alcalins, mais la dissolution devient bleue.

Le *sel zincique* est un précipité brun insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel stanneux* s'obtient en précipitant le chlorure stanneux par l'acide réadique libre ou par un réadate. Il est violet pâle et devient plus foncé par

la dessiccation ; il est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante.

Le *sel plombique* est un précipité gris bleu qui se forme quand on précipite le sel potassique par l'acétate plombique. Il est inaltérable à l'air et insoluble même dans l'eau bouillante.

Le *sel cuivrique* est un précipité gris bleu foncé insoluble dans l'eau.

Le *sel mercureux* est gris et insoluble dans l'eau.

Le *sel mercurique* est violet foncé, insoluble dans l'eau, insipide et inaltérable à l'air.

Le *sel argentique* est un précipité brun foncé, qu'on obtient par double décomposition ; il a une saveur métallique, et se dissout dans l'eau bouillante en la colorant en brun. La dissolution est trouble.

Métamorphose de l'acide réadique. — Cet acide résiste entièrement à l'action décolorante du soleil. Mais le *chlore* le décolore facilement et fait passer la dissolution au jaune. Cette dissolution jaune laisse, après l'évaporation, un résidu jaune brun qui est très peu considérable en comparaison de la quantité d'acide employé ; de sorte qu'il paraîtrait que le chlore donne naissance à des produits volatils. Quand on dissout l'acide réadique à l'aide de la chaleur dans l'*acide sulfurique concentré*, il devient noir. L'eau en sépare un acide semblable à l'acide humique, et qui est aussi insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; mais il se combine avec avidité avec la potasse, et peut en être séparé de nouveau par des acides. Si l'on sature par la potasse l'acide sulfurique, d'où l'on a précipité le corps noir au moyen de l'eau, et qu'on évapore, l'on obtient du sulfate potassique et un corps jaune brun, qui se dissout dans l'alcool à 60 p. 100 et qui après l'évaporation de l'alcool se redissout dans l'eau, mais est insoluble dans l'éther. Pendant l'évaporation des dissolutions, il se dépose en flocons jaunes. D'après mes expériences sur l'acide extrait du pavot oriental, il devient insoluble dans de l'acide sulfurique qui n'est pas trop concentré. Entre autres, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée en été une dissolution de l'acide qui renferme un peu d'acide sulfurique libre, l'on obtient finalement une eau-mère qui est de l'acide sulfurique presque incolore dans laquelle se trouve une masse rouge foncé, grenue, mais non cristalline, qui ne se redissout plus dans l'eau et qu'on peut débarrasser de la liqueur acide par des lavages à l'eau. Elle se dissout dans l'alcool en lui communiquant sa belle couleur rouge et en est presque entièrement précipitée par l'eau. Elle produit avec les bases des sels qui ont la même couleur ; mais lorsqu'on sature la base par l'acide chlorhydrique, l'acide se sépare en flocons rouges.

Quand on fait bouillir l'acide réadique avec de l'*acide nitrique étendu*, la liqueur devient jaune, sans qu'il y ait un dégagement de gaz, et ne dépose pas de cristaux par le refroidissement ; en saturant l'acide nitrique par de la potasse et en évaporant, on obtient du salpêtre et un résidu

brun-jaune, soluble dans l'alcool à 60 ou 80 p. 100. Cette dissolution produit un précipité brun dans l'acétate plombique et un précipité vert pâle dans l'acétate cuivrique. La dissolution aqueuse d'acide réadique n'est pas altérée par l'hydrogène sulfuré ; mais lorsqu'on décompose le réadate plombique par l'hydrogène sulfuré, l'on obtient un acide d'un rouge pâle, qui, après l'évaporation, laisse un résidu rouge brique. L'acide ainsi modifié ne produit plus un précipité gris bleu dans l'acétate plombique, mais un précipité gris pâle. Cette métamorphose mériterait d'être mieux étudiée.

Lorsqu'on fait bouillir presqu'à siccité un mélange de réadate potassique et d'*hydrate potassique*, et qu'on sature exactement le résidu brun par de l'acide sulfurique, l'alcool à 60 pour 100 en extrait ensuite un corps qui, après l'évaporation de l'alcool, est brun et déliquescent. Quand on le reprend par l'eau, il laisse un dépôt brun.

Acide papavérique. — Cet acide reste dans la liqueur d'où l'on a précipité l'acide précédent par le carbonate plombique. Il est assez difficile de le priver entièrement des matières solubles dans l'alcool, qui l'accompagnent dans la fleur du pavot. On précipite avec précaution, par de l'acide sulfurique étendu, l'oxyde plombique dissous dans la liqueur, et l'on fait évaporer ; l'acide reste sous forme d'un extrait rouge d'une teinte plus vive que celle du précédent. Quand on le reprend par l'eau, il laisse ordinairement un dépôt qui se forme pendant l'évaporation. La saveur de cet acide est moins acide que celle du précédent. Il se distingue de celui-ci en ce qu'il donne un sel soluble avec l'oxyde plombique, et par la facilité avec laquelle il s'altère pendant l'évaporation. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Ses sels ressemblent, quant à la couleur, aux réadates et paraissent par conséquent contenir la même copule colorée, combinée avec un autre acide. Ils sont incristallisables et laissent, par l'évaporation, des résidus bruns qui sont généralement solubles dans l'alcool à 60 pour 100. L'évaporation doit s'effectuer dans le vide pour éviter une altération de l'acide ; sans cela le résidu devient noir et l'acide qu'on en sépare est brun-jaune. Les sels potassique, sodique, ammonique, barytique et calcique sont tous bruns et déliquescents, mais leur dissolution étendue est violette. Le sel calcique est très peu soluble dans l'alcool bouillant. L'on obtient le sel plombique en faisant bouillir du carbonate plombique dans l'acide et évaporant à siccité. Il est insoluble dans l'alcool bouillant. Le sel argentique se prépare comme le sel plombique. Après la dessiccation il ressemble au sel potassique ; il est déliquescent et soluble dans l'alcool.

Acide mimotannique et acide catéchique. — M. *Delffs* (1) a fait des

(1) Jahrb. für pr. Pharm., xii, 162.

recherches comparatives très intéressantes sur le cachou du Bengale et sur celui qui se trouve dans le commerce en cubes, ou en morceaux qui paraissent résulter de cubes aplatis et qu'on appelle gutta-gambir.

Par l'extraction au moyen de l'éther, le cachou du Bengale fournit une quantité considérable d'acide mimotannique, tandis que l'autre n'en produit que peu ou point du tout.

L'acide mimotannique en dissolution, abandonné à lui-même dans un vase plat, s'altère peu à peu et dépose de petits cristaux aciculaires, rarement des grains; cette altération commence à la surface au contact de l'air et se propage ensuite dans la masse du liquide. Les cristaux sont de l'acide catéchique. Cette métamorphose ressemble tout à fait à celle de l'acide tannique en acide gallique.

Dans la gutta-gambir, cette métamorphose a déjà eu lieu pendant la dessiccation qu'on lui fait subir pour la livrer au commerce, et c'est pour cela qu'elle est impropre pour le tannage.

M. *Delffs* a analysé l'acide catéchique et l'a trouvé composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	54,16	54,29	7	53,846
Hydrogène. .	5,29	5,57	8	5,128
Oxygène. . .	40,55	40,14	4	41,026

$=\dot{H}+C^7H^6O^3$. Il n'a fait aucune expérience dans le but d'en déterminer la capacité de saturation, de sorte que cette analyse ne fait point connaître la véritable formule empirique de l'acide catéchique.

ACIDE CAFÉTANNIQUE. — M. *Rochleder* (1) a fait un travail détaillé et peut-être consciencieux, sur l'acide cafétannique, qui, à l'état hydraté, est composé, selon lui, de $C^{16}H^{18}O^8$; d'après l'analyse d'un sel plombique, $\dot{P}b+C^{16}H^{16}O^7$, il paraîtrait que cet acide renferme un atome d'eau basique. Mais il a obtenu, pour un sel plombique basique, la formule $4\dot{P}b+C^{32}H^{30}O^{13}$ et pour un autre sel basique la formule $3\dot{P}b+C^{32}H^{30}O^{13}$.

M. *Rochleder* ne s'est pas donné la peine de prendre connaissance des travaux qui avaient été faits auparavant sur ce sujet, et ne s'est par conséquent pas douté du beau travail de M. *Pfaff* (Rapport 1832, p. 213, éd. s.), qui avait trouvé que le café, outre l'acide tannique, contient un autre acide, l'acide caféique. D'après la méthode de préparation que M. *Rochleder* a suivie, il est évident qu'il a étudié un mélange de ces deux acides, de sorte que les résultats qu'il a obtenus perdent toute l'importance qu'ils auraient pu avoir.

ACIDE CAFÉIQUE. — Les recherches de M. *Payen* sur ce sujet prouvent qu'il ignorait aussi les découvertes de ses prédécesseurs. Il a réellement

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 300.

préparé l'acide caféique (1) ; mais le considérant comme un acide nouveau, il lui a donné un nouveau nom, acide chlorogénique (de χλορος, vert, et γιννάω, j'engendre) parce que plusieurs de ses combinaisons salines ont la propriété de devenir vertes ; changement de couleur que présentent les sels d'un grand nombre d'acides tanniques et de leurs produits de métamorphose.

Le travail de M. *Payen* offre cependant un intérêt particulier, par la découverte d'un sel double cristallisable d'acide caféique avec la potasse et la caféine (ou la théine) qu'il a extrait du café.

Le *caféate caféino-potassique* s'obtient en traitant d'abord par l'éther et ensuite par l'alcool anhydre le café non torréfié, mais réduit en poudre fine. Ces dissolvants enlèvent d'autres éléments du café et laissent le sel en question dans le résidu. On épuise ensuite le résidu par de l'alcool à 60 pour 100 qu'on renouvelle plusieurs fois. Cela posé, on sépare l'alcool par la distillation, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, puis on la mélange avec trois fois son volume d'alcool à 80 pour 100, qui en précipite un magma épais et retient en dissolution la majeure partie du sel double. Le magma, redissous dans un peu d'eau et traité ensuite par de l'alcool à 80 pour 100, cède encore un peu de sel double à l'alcool. On distille ensuite les dissolutions alcooliques, on mélange le résidu sirupeux avec le quart de son volume d'alcool à 90 pour 100, et on abandonne le mélange pendant quarante-huit heures dans un endroit frais; le sel cristallise peu à peu en grains que l'on recueille sur un filtre, où on les lave successivement avec de l'alcool à 65 pour 100, à 75 pour 100 et 80 pour 100. Après cela on redissout le sel dans une petite quantité d'alcool à 60 pour 100, à la chaleur du bain-marie, et on l'obtient ensuite après le refroidissement, en boules formées de prismes enchevêtrés. Quelques nouvelles cristallisations dans l'alcool fort et bouillant fournissent le sel parfaitement pur, sous la forme de prismes fins, divergeant d'un centre commun.

Ce sel supporte une température de 150° sans s'altérer ; à 180° il fond et jaunit, entre ensuite en ébullition, se tuméfie et quintuple de volume. Après le refroidissement il offre une masse bulleuse, jaune, solide et facile à pulvériser. A 230° il devient brun et continue à se décomposer, tandis que la caféine commence à sublimer ; à une température plus élevée il fond de nouveau, dégage des vapeurs alcalines, se tuméfie, et finit par se convertir en une masse charbonneuse et bulleuse.

Ce sel double est très soluble dans l'eau froide, mais il est tellement plus soluble dans l'eau bouillante, qu'une dissolution bouillante et saturée se fige complétement par le refroidissement. Cependant la dissolution aqueuse de ce sel ne supporte pas l'évaporation sans que l'acide caféique

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 266.

s'altère ; elle dépose sur les bords un sel brun et laisse un résidu brun ou vert foncé incristallisable. Il est presque insoluble dans l'alcool anhydre, même bouillant ; mais il cristallise le mieux dans une dissolution dans l'alcool à 95 pour 100 bouillant. Il se dissout d'autant mieux dans l'alcool hydraté que ce dernier contient plus d'eau.

Quand on chauffe doucement le sel cristallisé dans de l'hydrate potassique fondu. il prend d'abord une teinte jaune et devient ensuite rouge cinabre. A une température plus élevée, les cristaux fondent, dégagent de l'ammoniaque, et la masse devient jaune. Le sel cristallisé devient violet dans l'acide sulfurique concentré ; l'acide chlorhydrique concentré donne lieu à la même coloration, mais elle est moins intense. L'acide nitrique le rend jaune-orange.

Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse du sel double avec de l'acide sulfurique étendu, qu'on sature ensuite par du carbonate calcique, l'on obtient dans la dissolution un mélange de sulfate potassique et de bicaféate caféino-potassique, qu'on peut extraire au moyen de l'alcool, après avoir évaporé la dissolution à siccité ; ce sel acide n'a pas été étudié d'une manière plus approfondie.

Au moyen de ce sel double, M. *Payen* a préparé l'acide caféique de la manière suivante : le sel ayant été dissous dans l'eau, a été précipité par l'acétate plombique, qui y produit un précipité vert-jaunâtre, qu'on a décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, séparée du sulfure plombique par le filtre, a été évaporée aussi rapidement que possible, et a laissé une masse cristalline confuse, qui, après des lavages avec de petites quantités d'alcool froid, est devenue blanche par la dessiccation. Cet acide n'est pas volatil, il se décompose par la distillation sèche, rougit le papier de tournesol, et se dissout facilement dans l'eau, d'où il cristallise lentement en aiguilles étoilées ou en boules formées de prismes encheyêtrés. Il est peu soluble dans l'alcool anhydre, et se dissout d'autant mieux dans l'alcool qu'il est plus hydraté. M. *Payen* a obtenu le même résultat par l'analyse de l'acide libre que par celle du sel plombique, savoir :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,0	14	56,801
Hydrogène. . .	5,6	16	5,392
Oxygène. . . .	38,4	7	37,807

Il résulte de cela, ou bien que l'acide est anhydre après la dessiccation, ou bien que le sel plombique contient un atome d'eau de cristallisation. Ce sel plombique renfermait 60 p. 100 d'oxyde plombique et 40 p. 100 d'acide, ce qui prouve qu'il est formé d'un atome d'acide et de 2 at. d'oxyde plombique. L'analyse du sel double n'a pas conduit à des proportions déterminées entre la potasse et la caféine ; il contenait 63,5 p. 100

d'acide caféique, 7,5 de potasse, et 29 p. 100 de caféine. La composition de cet acide requiert par conséquent une étude plus approfondie, d'autant plus que le calcul y suppose 0,8 p. 100 de carbone de plus que l'analyse n'en a fourni.

Le *caféate plombique* qu'on obtient au moyen de l'acétate plombique est floconneux et jaune-verdâtre, tandis que celui qu'on obtient avec l'eau de Goulard, et qui est celui qui a été analysé, est d'un jaune pur.

Lorsqu'on fait macérer de l'oxyde plombique dans une dissolution aqueuse du sel double, il s'en dissout une partie ; si ensuite on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur, il s'en sépare un caféate plombique gélatineux et transparent, tandis que la dissolution retient du carbonate potassique et la caféine, qu'on peut séparer, après la dessiccation, en traitant le résidu par de l'alcool anhydre bouillant, qui dissout la caféine.

La dissolution aqueuse du sel double ne précipite pas le nitrate argentique, à moins qu'on n'ajoute un peu d'ammoniaque ; le précipité qui se forme dans ce cas est vert au commencement, puis il devient brun, et les parois du verre se tapissent d'argent réduit.

Acide digitolique. — Dans le Rapport précédent, p. 292, nous avons vu que M. *Morin* a découvert dans la digitale pourprée un nouvel acide, qu'il a appelé acide digitalique. M. *Kosmann* (1) vient de trouver dans la même plante un autre acide, qu'il a appelé acide digitolique, parce qu'à l'état isolé il a l'aspect d'une graisse très fusible. Voici comment on l'obtient :

On épuise les feuilles par de l'eau froide ; on précipite la dissolution par l'acétate plombique basique, ajouté en excès ; on lave le précipité, on le décompose ensuite à l'aide de l'ébullition par du carbonate sodique, on filtre la dissolution alcaline brune, et on la sursature faiblement par de l'acide sulfurique étendu, qui précipite l'acide digitolique, ainsi que quelques autres matières qui étaient dissoutes dans l'alcali. On lave ensuite le précipité et on l'épuise par l'alcool à 85 p. 100. Après l'évaporation, la dissolution alcoolique se prend en masse cristalline. On reprend le résidu par l'éther, qui dissout l'acide digitolique et laisse dans le résidu un autre corps acide. La dissolution éthérée dépose l'acide sous la forme d'une huile, qui se prend en masse cristalline. Pour le purifier, on le redissout dans du carbonate sodique, et l'on mélange la dissolution avec de l'acide acétique, qui précipite l'acide digitolique en flocons verts, qu'on lave et qu'on redissout dans l'alcool pour le faire cristalliser par l'évaporation spontanée.

L'acide digitolique est vert et cristallise, selon les circonstances, en grains ou en aiguilles fines groupées en étoiles ; il a une saveur amère

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 295.

très prononcée et âcre qui pique la langue, et une odeur aromatique qui n'est pas désagréable. Il fond à + 30°, et produit une tache graisseuse sur le papier. Il est très peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Il rougit le papier de tournesol, et chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et terreux. M. *Kosmann* ne l'a pas analysé, mais il en a déterminé le poids atomique au moyen des analyses des sels plombique et barytique; il a obtenu en moyenne 4157,9. La capacité de saturation de cet acide est par conséquent très faible.

Digitolates. — Les sels alcalins sont solubles, mais les sels terreux et métalliques sont insolubles. Les dissolutions des sels solubles moussent comme l'eau de savon.

Le *sel potassique* s'obtient en dissolvant l'acide, à l'aide de l'ébullition, dans du carbonate potassique, évaporant à siccité, et reprenant le résidu par l'alcool, qui ne dissout pas le carbonate potassique. La dissolution alcoolique laisse, après l'évaporation, une masse cristalline brun vert d'une odeur aromatique et fortement amère.

Le *sel sodique*, préparé de la même manière, est une masse butyreuse de la même couleur, sans trace de cristallisation, et qui est soluble dans l'éther.

Le *sel barytique* est un précipité floconneux jaune, qu'on obtient par double décomposition, et qui, à 100°, devient vert et prend la consistance d'un onguent.

Le *sel calcique* est un précipité analogue.

Le *sel ferreux* est brun-jaunâtre, le *sel zincique* vert-blanc, le *sel niccolique* vert olive, le *sel cobaltique* vert-jaunâtre pâle.

Le *sel plombique* est un précipité floconneux vert foncé, qui s'attache aux parois du verre comme un onguent. Il fond à 60°, ressemble à un onguent, et se solidifie par le refroidissement, sans présenter trace de cristallisation. L'éther le scinde en un sel qui renferme de l'acide en excès, qui se dissout et qui, après l'évaporation de l'éther, reste sous la forme d'une masse vert pâle cristalline, et en un sel basique insoluble, dans lequel l'acide est combiné avec six fois plus d'oxyde plombique que dans le sel neutre.

Le *sel cuivrique* est un précipité jaune-verdâtre, le *sel mercurique* est jaune pâle, le *sel argentique* verdâtre et noircit à 100°. Le *sel antimonique* s'obtient, en mélangeant le sel potassique avec le tartrate antimonico-potassique, sous la forme d'un précipité jaune pâle très divisé, et qui se rassemble difficilement.

ACIDE TONCIQUE ET ACIDE COUMARIQUE. — M. *Bleibtreu*(1) a soumis à un nouvel examen les recherches de M. *Delalande* sur la coumarine et

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 177.

l'acide coumarique (Rapport 1843, p. 256), et a en général confirmé ses données, tout en y faisant quelques rectifications.

A cette occasion, M. *Bleibtreu* a extrait la matière odorante de l'*asperula odorata* et de l'*anthoxanthum odoratum* pour la comparer à celle de la fève de tonca, et a trouvé qu'elles possèdent toutes les trois la même composition et les mêmes propriétés.

Le stéaroptène de la fève de tonca, ou la coumarine, jouit de toutes les propriétés d'une base faible, et se combine avec les bases salifiables, de sorte qu'il conviendrait de remplacer le nom de coumarine par celui d'*acide toncique.*

Pour extraire l'acide toncique de l'*asperula odorata*, M. *Bleibtreu* recueille la plante à la floraison, la sèche, en prépare un extrait alcoolique, qu'il traite par l'eau bouillante, filtre et agite la dissolution avec de l'éther, qui dissout l'acide toncique ; après l'évaporation, l'on obtient l'acide sous la forme d'une masse jaune semblable au miel. On reprend ensuite ce résidu par l'eau bouillante, et l'acide se sépare par le refroidissement, d'abord sous forme d'un précipité qui trouble la dissolution, puis en aiguilles blanches d'un pouce de long, qui exigent encore deux ou trois cristallisation dans l'eau bouillante pour être parfaitement pures et incolores.

Il l'extrait de la fève de tonca, en épuisant la fève pulvérisée par de l'alcool fort, qui dépose déjà une grande partie de l'acide après avoir été évaporé à consistance sirupeuse. Pour le purifier, il suffit de le dissoudre dans l'eau bouillante, de traiter la dissolution par du charbon animal, et de faire cristalliser une couple de fois. L'emploi de l'éther n'est pas nécessaire et présenterait, du reste, l'inconvénient de dissoudre en même temps une huile grasse, qui se trouve dans la fève, et qui retiendrait une quantité notable d'acide toncique.

M. *Delalande* avait trouvé l'acide toncique composé de $C^{18}H^{14}O^{4}$. M. *Bleibtreu* a obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	73,91	18	74,009
Hydrogène. . .	4,30	12	4,098
Oxygène. . . .	21,79	4	21,813

qui diffèrent de ceux de M. *Delalande* par 1 équivalent d'hydrogène et qu'on peut représenter par la formule $\dot{\text{H}}+C^{18}H^{10}O^{3}$.

L'acide coumarique qu'on obtient en faisant bouillir l'acide toncique dans une dissolution de potasse très concentrée, a conduit M. *Bleibtreu* à la même formule, $\dot{\text{H}}+C^{18}H^{14}O^{5}$, que M. *Delalande* avait établie avant lui. Pour lui donner naissance, l'acide toncique s'assimile les éléments de 1 atome d'eau ; mais d'après la formule de l'acique toncique de M. *Delalande*, cet acide renferme déjà l'hydrogène nécessaire, ce qui conduit à

admettre qu'il se dégage 1 équivalent d'hydrogène pendant la transformation. M. *Delalande* a effectivement mentionné qu'un dégagement de ce genre avait lieu ; mais M. *Bleibtreu* a remarqué qu'il ne se dégage de l'hydrogène que lorsque la température a atteint un degré assez élevé pour qu'il se forme de l'acide spirique. M. *Bleibtreu* croit que l'observation de M. *Delalande* est due à cette circonstance, parce qu'il a signalé comme une réaction de l'acide coumarique, que ce dernier colore les sels ferriques en violet d'une manière analogue à l'acide spirique ; or, M. *Bleibtreu* s'est assuré que l'acide coumarique ne produit pas cette réaction lorsqu'il est entièrement exempt d'acide spirique.

M. *Delalande* a décrit sous le nom de nitrocoumarine, un corps qu'on obtient en traitant l'acide coumarique, à froid, par de l'acide nitrique concentré ; la combinaison s'effectue avec développement de chaleur, mais sans que l'acide se décompose. M. *Bleibtrеu* a analysé et étudié cette combinaison. Voici le résultat de son analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,82	18	56,54
Hydrogène. . .	2,64	10	2,62
Nitrogène. . . .	41,34	2	7,34
Oxygène. . . .		8	33,50

L'acide coumarique a donc perdu les éléments de 2 atomes d'eau, qui ont été remplacés par 1 atome d'acide nitrique anhydre $= \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + C^{18}H^{10}O^{3}$. Toutefois, il est très probable que cette combinaison doit être représentée par la formule $\dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + C^{18}H^{6}O^{2}$, car elle jouit des propriétés d'un acide copulé et se combine avec les bases salifiables. M. *Delalande* a obtenu 1 atome d'eau de plus dans son analyse.

M. *Bleibtreu* partage les idées métaleptiques et envisage cette combinaison comme de l'acide toncique, dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de nitrogène et en outre par 4 atomes d'oxygène, c'est-à-dire 1 équivalent par 5 autres équivalents.

Cette combinaison doit donc être désignée par *acide nitrocoumarique.* Cet acide se combine avec la potasse et forme un sel dont la dissolution est jaune et d'où l'acide nitrocoumarique peut être précipité sans altération par d'autres acides. L'acide ne se décompose pas par l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse ; le sel potassique produit un précipité orange dans l'acétate plombique et dans le nitrate argentique. Ces nitrocoumarates sont assez solubles dans l'éther. Les acides puissants en séparent l'acide inaltéré.

En vue de chercher à produire un acide amidique, l'on a dissous l'acide nitrocoumarique dans l'alcool et l'on y a fait passer un courant de gaz

ammoniac et ensuite de gaz sulfhydrique jusqu'à saturation du liquide rouge; mais l'on n'a pas réussi à produire un acide de ce genre. Pendant l'opération il ne se précipite pas de soufre. Après l'évaporation de la dissolution on a obtenu un résidu qui renfermait du soufre, mais qui n'a pas été étudié.

ACIDE ÉRYTRIQUE. — M. *Schunck* (1) a examiné la rocella tinctoria (var. fuciformis) d'Angola et de Madagascar, et en a extrait un acide faible, auquel il a donné le nom d'*acide érytrique*, parce qu'il produit avec l'ammoniaque une matière colorante rouge.

Pour le préparer on fait bouillir dans l'eau le lichen haché, et l'on fait passer la liqueur à travers une toile. Elle dépose pendant le refroidissement des flocons cristallins bleus et de petits cristaux, qu'on lave avec de l'eau froide. Il deviennent gris par la dessiccation. Quand on les reprend par l'alcool bouillant, ce dernier laisse un faible résidu brun ou noir; la dissolution saturée dépose pendant le refroidissement une masse cristalline blanche, qui est l'acide érytrique et qui présente une grande analogie avec l'érytrine de M. *Heeren* et avec l'érytriline de M. *Kane*.

L'on n'en obtient jamais qu'une petite quantité à la fois, parce qu'une grande partie se convertit pendant l'ébullition en une autre, la picro-érytrine, dont il sera question plus bas. Une livre de lichen ne donne guère au-delà de 60 grains d'acide érytrique. On en obtient davantage quand on l'extrait au moyen de la potasse, mais alors il est rarement d'un blanc pur.

L'acide érytrique est incolore, sans odeur ni saveur, et cristallise de sa dissolution alcoolique en faisceaux étoilés. Il fond sous l'influence de la chaleur, brûle sans laisser de résidu, et produit de l'orcine par la distillation sèche. Il se dissout dans 240 p. d'eau bouillante; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau le précipite de la dissolution alcoolique à l'état gélatineux. Il diffère de l'érytrine par sa solubilité dans l'éther, et de l'érytriline par sa solubilité dans l'eau. Il rougit le papier de tournesol. L'analyse a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	58,78	58,70	34	59,47
Hydrogène . .	5,20	5,55	38	5,53
Oxygène. . .	36,02	35,75	15	35,00

Pour s'assurer s'il contient de l'eau basique, il a préparé l'érytrate éthylique, en concentrant par l'ébullition la dissolution alcoolique de l'acide, comme pour le lécanorate éthylique, et l'a trouvé composé de :

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxviii, 449.

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	60,65	60,72	38	61,45
Hydrogène. .	6,13	6,14	46	6,19
Oxygène. . .	33,12	33,14	15	32,36

$= C^4H^{10}O + C^{34}H^{36}O^{14}$. Il est évident par conséquent que l'acide qui a été analysé était $\dot{H} + C^{34}H^{36}O^{14}$.

Mais le sel qu'il a obtenu en précipitant l'acétate plombique basique par une dissolution alcoolique d'acide érytrique, lavant le précipité et le séchant dans le vide, était composé de $4\dot{P}b + C^{34}H^{30}O^{11}$, de sorte qu'ici l'acide avait perdu les éléments de 3 atomes d'eau. Il n'a pas fait observer si l'on peut extraire de ce sel de l'acide érytrique inaltéré.

La formation de l'orcine aux dépens de l'acide érytrique résulte de ce que 1 atome d'acide érytrique anhydre, $C^{34}H^{44}O^{14}$, dégage 2 atomes d'acide carbonique, qui sont remplacés par les éléments de 2 atomes d'eau, et devient $C^{32}H^{44}O^{14}$, qui représente 2 atomes d'orcine.

L'acide érytrique se combine avec les alcalis et les alcalis terreux et produit des sels solubles dans l'eau, qui n'ont pas encore été étudiés, et qui produisent des précipités dans les sels terreux et métalliques. Quand on mélange les sels solubles avec de l'acide chlorhydrique, l'acide se sépare à l'état gélatineux. Sous l'influence de l'ébullition la base se carbonate et la dissolution renferme ensuite de l'orcine, qui peut en être extraite.

L'ammoniaque caustique le convertit aussi en orcine, en produisant la couleur rouge particulière à l'orcine dans cette circonstance.

Picro-érytrine. — La picro-érytrine ne tarde pas à se former quand on fait bouillir l'acide érytrique dans l'eau. L'acide qui se dissout pendant l'ébullition ne se précipite plus par le refroidissement et la dissolution prend une saveur amère. Après l'évaporation, il reste une masse gluante brune, qui devient cristalline à la longue ; quand on la reprend par l'eau, cette dernière laisse pour résidu la picro-érytrine pure et blanche. La liqueur contient de l'orcine.

Lorsqu'on extrait l'acide érytrique du lichen en faisant bouillir ce dernier dans l'eau, la plus grande partie de l'acide subit cette métamorphose, et l'on peut en retirer la picro-érytrine de la même manière indiquée plus haut, après avoir séparé l'acide érytrique.

La picro-érytrine est cristallisable, mais elle ne produit pas des cristaux bien déterminés. Elle est incolore et a une saveur amère très forte et désagréable. Quand on la chauffe, elle fond et produit un liquide jaunâtre, qui entre en ébullition et qui passe à la distillation. Elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout beaucoup mieux dans l'eau bouillante, mais cette dissolution ne dépose rien par le refroidissement. Par l'évaporation, elle laisse une masse cristalline blanche. L'ébullition ne l'altère pas ; la

dissolution rougit le papier de tournesol. L'alcool la dissout mieux que l'eau, mais cette dissolution ne produit pas de combinaison éthylique sous l'influence de l'ébullition. Elle est aussi un peu soluble dans l'éther ; par cette propriété, elle se distingue de l'amarérytrine et de la télérytrine de M. *Kane*, qui sont insolubles dans l'éther.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	52,86	52,16	34	52,59
Hydrogène. .	6,22	5,94	48	6,18
Oxygène. . .	41,25	41,90	20	41,94

$C^{34}H^{48}O^{20}$ peut être envisagé comme 1 at. d'acide érytrique anhydre combiné avec les éléments de 6 at. d'eau. L'on n'a pas pu s'assurer si la picro-érytrine renferme de l'eau basique ou non.

Le précipité qu'a produit la picro-érytrine dans l'acétate plombique basique renfermait $8\dot{P}b + C^{34}H^{48}O^{20}$; il n'y avait donc point eu d'eau éliminée, malgré la forte proportion d'oxyde plombique.

La picro-érytrine a sans aucun doute les propriétés d'un acide faible ; mais comme M. *Schunck* n'a pas pu produire la combinaison éthylique, il n'a pas voulu l'appeler acide picro-érytrique, ce qui aurait cependant été plus exact. Elle se dissout dans les alcalis et dans l'eau de baryte. Sous l'influence de l'ébullition, la base se carbonate, et il se forme de l'orcine dans la dissolution. Ces dissolutions ne tardent pas à devenir rouges à la température ordinaire de l'air. La picro-érytrine ne précipite pas l'acétate plombique neutre, mais elle précipite l'eau de Goulard. Avec le chlorure ferrique elle produit une liqueur rouge-pourpre foncé, dans laquelle l'ammoniaque précipite de l'hydrate ferrique. Elle ne précipite pas le nitrate argentique, ni même sous l'influence de l'ébullition ; mais une addition d'ammoniaque y fait naître un précipité dont l'argent se réduit à l'état métallique pendant l'ébullition. Le chlorure aurique en est réduit lentement sous l'influence de l'ébullition, et immédiatement si l'on ajoute de l'hydrate potassique. La picro-érytrine ne précipite pas une dissolution de gélatine.

Acide rocellique. — Ce même lichen renferme aussi, comme l'on sait, de l'acide rocellique. M. *Schunck* extrait à la fois l'acide érytrique et l'acide rocellique au moyen de l'ammoniaque caustique froide. En mélangeant la dissolution avec du chlorure calcique, le rocellate calcique se précipite, et après avoir filtré on précipite l'acide érytrique par l'acide chlorhydrique. On peut aussi précipiter les deux acides de la liqueur ammoniacale au moyen de l'acide chlorhydrique, et extraire ensuite l'acide érytrique en faisant bouillir le précipité avec de l'eau ; mais, de cette ma-

nière, on n'obtient pas l'acide érytrique aussi incolore que par la première méthode.

On sépare l'acide rocellique du sel calcique en le traitant par l'acide chlorhydrique. D'après M. *Schunck*, l'acide rocellique possède toutes les propriétés d'un acide gras. Par le refroidissement de la dissolution alcoolique bouillante, il se dépose en masse cristalline blanche, et par l'évaporation spontanée on obtient des cristaux plus larges et mieux déterminés. Il fond facilement et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Soumis à la distillation sèche, il produit un liquide oléagineux qui se prend en masse cristalline dans le récipient, tandis qu'il ne reste rien ou qu'un faible résidu dans la cornue. Après une seconde distillation, il ne cristallise plus; il n'a du reste pas été étudié.

L'acide rocellique est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses dissolutions rougissent le papier de tournesol. Il a du reste confirmé les données de M. *Heeren* sur cet acide. Par l'analyse, il l'a trouvé composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	66,07	65,83	24	66,97
Hydrogène. .	10,69	10,73	46	10,69
Oxygène. . .	22,34	23,44	6	22,34

L'analyse d'un sel plombique a conduit à la formule $2\dot{P}b + C^{24}H^{44}O^{5}$, d'où il résulte que la formule de l'acide libre est $\dot{H} + C^{24}H^{44}O^{5}$.

Les combinaisons de l'acide rocellique avec les bases salifiables présentent tous les caractères des savons ou des sels des acides gras.

ACIDE USNIQUE. — MM. *Knop* et *Schnedermann* (1) ont trouvé que l'acide usnique se convertit, sous l'influence de l'acide nitrique froid, en un corps jaune résineux qui se dissout dans l'acide et peut en être précipité par l'eau. On le débarrasse d'acide usnique inaltéré en le dissolvant dans l'alcool, qui ne dissout pas ce dernier. Après l'évaporation, il a l'aspect d'une résine jaune; mais il constitue une combinaison d'acide usnique et d'acide nitrique, et déflagre vivement quand on le chauffe. Lorsqu'on agite sa dissolution alcoolique avec du sulfate ferreux, elle devient d'un beau vert. Quand on fait bouillir ce corps dans l'eau, il devient brun et s'altère.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de l'acide dans de la potasse en excès avec de l'hyperoxyde plombique, il se convertit entièrement en acide carbonique et eau.

ACIDE STICTIQUE. — Ils ont trouvé en outre que le corps amer que renferme la *sticta pulmonaria*, et qu'on avait confondu avec l'acide cétra-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIX, 364.

rique, est un acide particulier du même genre que ce dernier, et ils l'ont désigné par *acide stictique.* On l'extrait de la même manière que l'acide cétrarique, et il présente tout autant de difficultés pour être obtenu à l'état de pureté. Il est moins soluble dans l'alcool que ce dernier ; sa dissolution ne devient pas bleue quand on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et produit avec la potasse un sel beaucoup plus insoluble que le cétrarate potassique.

ACIDE PURRÉIQUE. — M. *Erdmann* (1) a fait, sur le purrée et l'acide qu'il renferme, de nouvelles recherches qui viennent s'ajouter à celles que nous avons mentionnées dans le Rapport 1845, p. 397. Il en a reçu une certaine quantité en morceaux arrondis, irréguliers, d'environ 5 pouces de diamètre, sur lesquels on apercevait des traces incontestables de la toile dans laquelle ils avaient été pressés. Ils contenaient peu de la matière brune goudronneuse qu'il y avait trouvée dans ses premières recherches ; mais, en revanche, il y a constaté une quantité assez considérable d'acide benzoïque, un peu de purron et du purréate magnésique, qui en formait le principal élément.

Pour lever les doutes sur la composition de l'acide purréique qu'a fait naître la différence des résultats de son analyse et de celle de M. *Stenhouse*, il a fait une nouvelle analyse du purréate potassique, et a confirmé le résultat qu'il avait obtenu précédemment.

Il a étudié ensuite les produits de métamorphoses de l'acide purréique, savoir :

1° *Par les corps halogènes.* Le chlore et le brome se substituent dans l'acide purréique à 4 at. d'hydrogène par le même nombre d'atomes, et donnent naissance à de nouveaux acides qui conservent jusqu'à un certain point les propriétés de l'acide purréique, et qu'on peut appeler *acide chloropurréique* et *acide bromopurréique.*

ACIDE CHLOROPURRÉIQUE. — On obtient cet acide en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient de l'acide purréique en suspension. L'acide prend une couleur jaune de plus en plus foncée, l'aspect cristallin disparaît, et il se convertit en flocons jaunes. On arrête alors le courant de chlore, parce qu'un excès de ce dernier détruit le nouveau produit.

Ayant lavé le nouvel acide sur un filtre avec de l'eau, on le dissout dans de l'alcool bouillant, qui le dépose à l'état cristallin pendant le refroidissement ; une couple de cristallisations suffisent pour le purifier complétement.

L'acide chloropurréique cristallise en paillettes jaune d'or, brillantes, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant et très peu so-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 385.

lubles dans l'alcool froid. La composition empirique de cet acide est représentée par la formule $C^{40}H^{28}Cl^{4}O^{21}$.

Il produit avec les bases des sels jaunes particuliers, qui affectent le plus souvent l'état gélatineux en se séparant de l'eau. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau; mais lorsqu'on mélange ces dissolutions avec une certaine quantité de carbonate potassique, ils se précipitent en flocons gélatineux, qui deviennent cristallins au bout de quelques jours lorsqu'on opère sur les sels potassique et ammonique. Le sel sodique reste à l'état gélatineux. Les sels terreux et métalliques qu'on obtient par double décomposition sont des précipités gélatineux oranges, qui conservent l'état gélatineux. Ils sont un peu solubles dans l'eau, de sorte qu'on ne peut pas les laver sans perte notable.

ACIDE BROMOPURRÉIQUE. — Lorsqu'on agite l'acide purréique avec de l'eau et du brome, il se convertit en acide bromopurréique. On lave ce dernier avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool froid, et enfin on le dissout dans de l'alcool bouillant qui le dépose pendant le refroidissement en aiguilles microscopiques jaune d'or. La liqueur mère ne retient plus d'acide cristallisable, mais après l'évaporation elle laisse de l'acide bromopurréique dans une autre modification isomérique, qui est amorphe et douée d'une beaucoup plus grande solubilité dans l'alcool que la modification cristallisable. Elle apparaît, sous le microscope, en globules amorphes, qui se retrouvent aussi en petite quantité parmi la modification cristalline. Il arrive quelquefois que la dissolution de cette dernière dans la potasse donne naissance à la modification amorphe lorsqu'on la précipite par l'acide chlorhydrique. Les causes qui déterminent le passage de la première à la seconde sont inconnues; mais la modification amorphe ne peut pas être amenée à l'état de la modification cristalline. Elles ont toutes deux la même composition empirique $= C^{40} H^{28} Br^{4} O^{21}$.

Avec les bases il produit des combinaisons gélatineuses, comme l'acide chloropurréique, et les sels potassique et ammonique affectent à la longue la forme de cristaux aciculaires déliés.

Si l'on prolonge l'action du corps halogène dans la préparation de ces acides, il se forme d'autres produits et les acides que nous venons de décrire disparaissent complétement. Les nouveaux produits sont plus solubles dans l'eau. Celui qui résulte de l'action du chlore se précipite sous la forme d'une poudre jaune, qui se dissout dans le carbonate ammonique en lui communiquant une couleur brune; mais cette dissolution ne produit aucun corps cristallisé.

2° *Par l'acide sulfurique.*

ACIDE SULFOPURRÉIQUE. — Nous avons vu dans le Rapport 1845, p. 401, que l'acide sulfurique concentré convertit l'acide purréique en purron et qu'il se forme en même temps un acide sulfurique copulé. M. *Erdmann*

a étudié cet acide et l'a appelé *acide hamathionique*, sans indiquer les raisons qui l'ont conduit à adopter cette dénomination extraordinaire pour un acide sulfurique copulé. Nous le désignerons par *acide sulfopurréique.*

La liqueur acide qui dépose le purron en dépose encore un peu quand on l'étend avec de l'eau ; après l'avoir filtrée on la sature par du carbonate barytique ou par du carbonate plombique. La dissolution clarifiée ne peut pas être évaporée à l'aide de la chaleur sans se décomposer, de sorte qu'il faut l'évaporer dans le vide, où les deux sels laissent des résidus gommeux. En les reprenant par l'eau et précipitant la dissolution par l'eau de Goulard, on obtient un sel basique d'où l'on peut séparer l'acide sulfopurréique au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cet acide se réduit par l'évaporation en un sirop incristallisable. Quand on le soumet à une ébullition prolongée dans l'eau, l'acide libre se décompose, et le chlorure barytique produit un précipité dans la liqueur.

L'analyse par combustion du sel plombique basique a conduit à la formule $\dddot{S}+C^{14}H^{14}O^{12}$. Bien que les résultats de l'analyse s'accordent avec ceux du calcul des éléments combustibles, il reste cependant quelques doutes sur la véritable composition de cet acide. L'analyse du sel barytique neutre a fourni 6 p. 100 de baryte de trop, celle du sel plombique neutre 2,4 p. 100 d'oxyde plombique de moins, et celle du sel basique 2 à 3 p. 100 de plus que n'en suppose la formule. M. *Erdmann* a observé en outre que lorsqu'on évapore ces sels à l'air libre et avec le concours de la chaleur, la liqueur devient acide et précipite le sulfate de la base coloré en brun. Si le sel est composé comme l'indique la formule $\dot{R}\,\dddot{S} + C^{14}H^{14}O^{12}$, la dissolution ne peut pas devenir acide, lorsque le sulfate de la base se précipite, à moins que la copule ne donne naissance à un nouvel acide aux dépens de l'air. Si, au contraire, l'acide est formé de $\dot{H}\,\dddot{S} + C^{28}H^{28}O^{24}\dddot{S}$, l'observation de M. *Erdmann* est exacte, car tandis que 1 at. de l'acide copulé perd 1 at. d'acide sulfurique qui entraîne 2 at. de base, 1 at. de l'acide copulé est mis en liberté.

M. *Erdmann* explique la formation de l'acide sulfopurréique par la réaction suivante : si de 1 at. d'acide purréique, $C^{40}H^{32}O^{21}$, on retranche 2 at. de purron, $C^{13}H^{8}O^{4}$, il reste $C^{14}H^{16}O^{13}$, dans lequel les éléments de 1 at. d'eau sont éliminés et remplacés par l'acide sulfurique.

3° *Par l'acide nitrique.* L'acide purréique ne produit pas moins de trois acides nitriques copulés, que M. *Erdmann* a décrits et analysés.

a) ACIDE NITROPURRÉIQUE. — M. *Erdmann* a appelé cet acide *acide nitro-euxanthique.* Pour le préparer on introduit de l'acide purréique dans de l'acide nitrique de 1,31 D et on place le tout pendant vingt-quatre heures à un endroit frais. L'acide purréique gonfle au premier moment, et à la fin de l'opération il est converti en une masse grenue, jaune pâle, au-dessus de laquelle se trouve une dissolution orange, qui renferme un

peu d'acide oxalique. Cette transformation s'opère sans dégagement de gaz et sans que l'acide nitrique se décompose ; la formation de l'acide nitropurréique résulte simplement de ce que les éléments de 1 at. d'eau, dans l'acide purréique, sont remplacés par 1 at. d'acide nitrique. La masse grenue ayant été égouttée, on la lave avec de l'eau, puis on la dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant, qui dépose pendant le refroidissement des lamelles microscopiques jaune-paille pâle, qui n'ont pas l'aspect cristallin. Cet acide est peu ou point soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, mais il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. Après la dessiccation à 120° il renferme $C^{40}H^{30}N^2O^{25} = \ddot{\dot{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$. Cette formule ferait supposer qu'il est anhydre, ce qui n'est pas impossible, mais pas trop probable. M. *Erdmann* l'admet toutefois, en se fondant sur l'analyse d'un sel plombique basique qu'il a trouvé composé de $\dot{P}b^2 \ddot{\dot{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$; mais si ce sel renferme 1 at. d'eau sous la forme de $\dot{P}b^2\dot{H}$, la preuve qu'il avance n'est pas décisive, et ne justifie nullement l'idée de M. *Erdmann* que dans les sels neutres cet acide sature 2 at. de base. Il n'a du reste analysé aucun autre sel de cet acide.

Les nitropurréates ont une grande tendance à affecter la forme gélatineuse. L'acide se dissout à l'aide de la chaleur dans le carbonate potassique et lui communique une couleur jaune ; la dissolution se gélatinise pendant le refroidissement, mais il se forme à la longue des cristaux dans la gelée. Le sel ammonique produit des précipités gélatineux jaunes dans le carbonate potassique, le chlorure barytique, le chlorure calcique, le nitrate niccolique, l'acétate plombique et le sulfate cuivrique. Dans le sulfate ferreux le précipité est brun-rouge, dans le sulfate ferrique brun-clair et dans le nitrate argentique orange ; le dernier précipité se dissout pendant les lavages. Ces précipités gélatineux se contractent pendant la dessiccation et présentent ensuite une cassure vitreuse. Quand on les chauffe ils déflagrent avec une espèce d'explosion.

b) Acide nitrococcinique. — M. *Erdmann* l'appelle *kokkinonsæure*. Sous l'influence de la chaleur l'acide purréique ne tarde pas à se dissoudre dans l'acide nitrique et donne lieu à un dégagement tumultueux de vapeurs rouges, qui continue encore longtemps après qu'on a retiré le vase du feu. Le nouvel acide cristallise pendant le refroidissement en grains jaunes, qui, après avoir été lavés et séchés, deviennent très électriques par le frottement.

Dans la préparation de cet acide, il n'est pas facile de saisir le moment ou l'acide nitropurréique est entièrement détruit, et dans le cas contraire l'acide nitrococcinique est mélangé avec des paillettes cristallines du précédent. L'on n'a pas pu, à cause de cela, arriver à déterminer la composition exacte de l'acide nitrococcinique. La propriété caractéristique de cet

acide est de produire avec les alcalis des sels rouge-écarlate, qui ont donné lieu à la dénomination de l'acide, de coccineus rouge. Sur chaque atome d'acide nitrique, il renferme moins de carbone et d'hydrogène que le précédent. Dans le sel potassique on a trouvé 19,49 p. 100 de potasse, 38, 6 de carbone et 1,09 p. 100 d'hydrogène.

Lorsque dans la dissolution de l'acide dans l'hydrate potassique, on verse goutte à goutte une dissolution concentrée de carbonate potassique, le nitrococcinate potassique neutre, qui se précipite, est rouge-écarlate. Ce sel est insoluble dans le carbonate potassique et très peu soluble dans l'eau pure. Le sel ammonique est aussi rouge, mais il n'est pas précipité par le carbonate ammonique.

c) Quand on prolonge encore plus la réaction de l'acide nitrique sur l'acide purréique, l'on obtient un troisième acide, que M. *Erdmann* a appelé *acide oxypicrique* et dont il sera question plus bas sous le nom d'acide nitrostyphnique.

M. *Erdmann* a fait des expériences semblables sur le purron.

1° *Action des corps halogènes.*— CHLOROPURRON ET BROMOPURRON.— Ces produits de métamorphose n'ont pas été préparés directement, mais en traitant l'acide chloro- et bromopurréique par l'acide sulfurique concentré qui les dissout; quand on étend les dissolutions avec de l'eau, le chloropurron ou le bromopurron se précipitent sous la forme de poudres jaunes. Il n'a analysé que le premier, qu'il a trouvé composé de $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ O^{4}; 1 équivalent d'hydrogène a par conséquent été remplacé par 1 équiv. de chlore.

La liqueur acide dans laquelle le chloropurron avait été précipité, renfermait un acide sulfurique copulé, dont l'acide renfermait à la fois de l'acide sulfurique et du chlore. Il aurait été important de connaître la nature de cet acide, et entre autres si la copule de l'acide sulfurique était par exemple $C^{14}H^{12}Cl^{2}O^{12}$.

2° *Action de l'acide nitrique.* — Le purron produit trois acides nitriques copulés, dont le troisième toutefois est le même que celui qui termine l'action de l'acide nitrique sur l'acide purréique.

a) ACIDE NITROPURRONIQUE. — M. *Erdmann* l'a appelé *porphyrinsæure*. On l'obtient en arrosant le purron avec de l'acide nitrique froid. Au premier moment, ils paraissent n'exercer aucune action l'un sur l'autre, mais ensuite la liqueur s'échauffe et développe des vapeurs rouges. Pendant le refroidissement, le nouvel acide se dépose sous la forme d'une poudre jaune. On le lave avec de l'eau, et on le dissout dans l'alcool bouillant, qui le dépose pendant le refroidissement en petits cristaux oranges. Il se dissout un peu dans l'eau pure et lui communique une couleur rouge, mais il ne s'y dissout pas en présence d'un acide libre. Il est peu soluble dans l'alcool froid.

La formule empirique de l'acide séché à 120° est $C^{26}H^{10}N^{6}O^{19}$. Le sel ammonique, qui a été analysé par la combustion, a conduit à la formule $C^{26}H^{18}N^{8}O^{20}$. Il résulte de cela que l'acide est saturé par un seul atome d'oxyde ammonique. Si l'on cherche à grouper les éléments dans le but de construire une formule rationnelle, l'on reconnait que l'acide contient trois fois plus de nitrogène qu'il n'est nécessaire pour former 1 at. d'acide nitrique. Or, comme il est très probable que, soit l'acide libre, soit le sel ammonique, contiennent 1 at. d'eau tout formé, on pourrait représenter l'acide par la formule $\dot{\bar{H}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}} + C^{26}H^{8}N^{4}O^{13}$; le dernier terme pouvant lui-même être composé selon la formule $C^{26}H^{8}O^{3}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}}{}^{2}$. D'après cela, la copule de l'acide serait une combinaison basique de l'oxyde organique $C^{26}H^{8}O^{3}$ avec 2 at. d'acide nitrique anhydre. Pour former une combinaison neutre, elle aurait dû renfermer 3 at. d'acide nitrique. Mais tout cela ne sont que des suppositions.

L'acide nitropurronique produit avec les bases des sels rouges. Le plus remarquable est le sel ammonique, que l'on obtient en mélangeant la dissolution de l'acide dans l'ammoniaque caustique avec du carbonate ammonique ; une petite quantité de ce dernier suffit pour le précipiter. Ce sel est rouge de sang, très peu soluble dans l'eau froide, et un peu mieux dans l'eau chaude. Sous l'influence d'une douce chaleur, il perd l'eau de cristallisation, et devient rouge foncé ; plus tard, la moitié de l'ammoniaque s'échappe et le sel acide qui reste est rouge pâle, et beaucoup moins soluble dans l'eau. Par le refroidissement de la dissolution dans l'eau bouillante, il se dépose en cristaux pennés rouge pâle. La dissolution du sel neutre produit des précipités rouges dans le chlorure barytique, le chlorure calcique, l'acétate plombique et le nitrate argentique, et un précipité brun dans le sulfate cuivrique. Les sels argentique et cuivrique peuvent être obtenus à l'état cristallin, et la plupart d'entre eux se dissolvent dans beaucoup d'eau. Ils déflagrent tous sous l'influence de la chaleur, quand ils sont secs.

La dissolution chaude de binitropurronate ammonique précipite des bisels dans les dissolutions de chlorure barytique et de nitrate argentique. Le sel barytique est rouge clair ; le sel argentique se dépose en paillettes cristallines de la couleur du bronze.

b) ACIDE OXYNITROPURRONIQUE. — M. *Erdmann* l'a appelé *oxyporphyrinsæure*, parce qu'il contient 1 at. d'oxygène de plus que le précédent. Pour le préparer, on traite le purron, à l'aide de la chaleur, par l'acide nitrique, et l'on retire le vase du feu dès que le dégagement de gaz devient tumultueux ; le nouvel acide se dépose ensuite en aiguilles microscopiques. D'après l'analyse, il est composé de $C^{26}H^{10}N^{6}O^{20}$, et peut être représenté par $\dot{\bar{H}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}} + C^{26}H^{8}O^{4}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}}{}^{2}$, formule dans laquelle l'oxygène de

la copule est augmenté du nouvel atome qui est entré dans la combinaison.

Il produit avec les bases des sels rouge foncé; mais les sels potassique et ammonique ne sont pas précipités par les carbonates de ces bases. Le sel ammonique se réduit, par l'évaporation, en une masse rouge noirâtre grenue et cristalline, qui ne prend pas une teinte plus pâle sous l'influence de la chaleur. Les précipités que ce sel fait naître dans les dissolutions des sels terreux et métalliques ressemblent à ceux de l'acide précédent, mais ils sont plus brunâtres et se dissolvent mieux dans l'eau. Ils déflagrent quand on les chauffe.

Acide nitrostyphnique. — MM. *Bœttger* et *Will* (1) ont obtenu un nouvel acide, en traitant plusieurs gommes et résines par l'acide nitrique. Ils l'ont appelé *acide styphnique*, de στυφνος, astringent, parce qu'il est fort astringent et point amer. Ce même acide a été découvert à peu près simultanément par M. *Erdmann* dans le produit de la réaction de l'acide nitrique sur l'acide purréique et sur le purron, et a été désigné par lui, ainsi que nous l'avons vu plus haut, par acide oxypicrique. Nous l'appellerons *acide nitrostyphnique*.

D'après MM. *Bœttger* et *Will*, on peut l'obtenir au moyen d'un grand nombre de corps, particulièrement au moyen des gommes-résines et de toutes les résines et les huiles volatiles sur lesquelles ils ont opéré, à l'exception du styrax liquide, qui n'en donne que très peu, et de l'opoponax et du sang-dragon, qui n'en donnent point du tout. On peut aussi le préparer au moyen des extraits aqueux de fernambouc, de bois de sandal et de fustet. La réaction qui lui donne naissance ne produit ni acide nitropicrique ni autres acides solides tels qu'acide benzoïque ou acide oxalique. Les substances les plus avantageuses pour le préparer sont la gomme ammoniaque et l'assa fœtida. La dernière, qui est la moins dispendieuse, produit environ 3 p. 100 d'acide nitrostyphnique pur.

Pour le préparer, on arrose, dans une capsule spacieuse, des morceaux d'assa fœtida de la grosseur d'une noix avec 4 ou 6 parties d'acide nitrique de 1,20 D; on chauffe le mélange à 70 ou 75°, et dès que cette température est atteinte, on retire la capsule du feu. Une réaction assez vive ne tarde pas à se manifester, la résine se ramollit, se défait et se dissout en partie, tandis qu'une écume orange, qui se forme à la surface par le dégagement du gaz oxyde nitrique, menace de déborder si l'on n'a pas le soin de la faire descendre en agitant convenablement. Quand ce boursouflement tumultueux est passé, la partie qui ne s'est pas dissoute forme une masse jaune-citron et visqueuse comme de la glu. Cette masse est un produit intermédiaire; elle est dure après le refroidissement, peut être pulvérisée, déflagre faiblement quand on la chauffe, et mériterait, sans

(1) Ann. der Chem. und der Pharm., LIX, 273.

contredit, d'être étudiée d'une manière approfondie. On replace ensuite la capsule sur le feu, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la masse visqueuse soit dissoute ; pendant cette opération, il faut, de temps en temps, rajouter de l'acide nitrique pour remplacer celui qui se perd par l'évaporation. Pour que la dissolution soit complète, il faut faire bouillir cinq à six heures ; mais en employant de l'acide nitrique très concentré, on peut achever l'opération en deux ou trois heures. La masse devient peu à peu sirupeuse et d'un brun rouge foncé. Pour s'assurer si l'ébullition a été suffisamment prolongée, on mélange une petite portion de la masse avec de l'eau, qui doit produire un précipité sableux, fin et jaune dans une liqueur jaune-citron. Si le précipité est floconneux, il faut continuer jusqu'à ce qu'il devienne comme il a été dit plus haut. Cela posé, on chasse autant que possible l'acide nitrique par l'évaporation au bain-marie. On mélange ensuite le résidu avec une grande quantité d'eau bouillante ; l'on agite vivement, puis l'on ajoute par petites portions du carbonate potassique, en ayant soin de n'en pas verser un excès : car, sans cela, la masse résineuse qui en est précipitée et qui se rend à la surface en vertu de l'effervescence qu'elle produit, se dissoudrait et communiquerait à la liqueur une couleur brun-noir foncé. Lorsque la liqueur est aussi exactement neutralisée que possible, on la rapproche par l'évaporation, puis on l'abanbonne à la cristallisation ; il s'y forme une croûte cristalline brune ou rouge-brun de nitrostyphnate potassique impur. On en obtient davantage par l'évaporation successive des eaux-mères, jusqu'à ce que finalement il reste une eau-mère très foncée, qui renferme principalement du salpêtre.

Pour purifier le sel qu'on obtient dans ces opérations, on le fait bouillir dans de l'eau avec du charbon animal, et on le fait cristalliser une couple de fois. Lorsqu'ensuite, dans la dissolution bouillante de ce sel, on verse de l'acide nitrique de manière à sursaturer la potasse, l'acide nitrostyphnique se précipite d'abord à l'état pulvérulent et plus tard il se dépose en petits cristaux groupés en forme de feuilles de fougères. Il ne reste plus qu'à le laver, le sécher et le faire cristalliser dans l'alcool bouillant.

La dissolution alcoolique de l'acide nitrostyphnique le dépose au bout de deux ou trois heures en prismes hexagones, jaune pâle, assez épais et de 3 à 4 lignes de long. Il a une saveur astringente qui n'a rien d'acide ni d'amer ; il croque sous la dent ; il est hydraté ; à une douce chaleur, il fond et se prend en masse cristalline par le refroidissement ; à une température plus élevée, il dégage des vapeurs inflammables. Quand on le chauffe brusquement, il fuse vivement comme la poudre de chasse pulvérisée. Il est très peu soluble dans l'eau froide ; il exige 88 parties d'eau à 62° pour se dissoudre ; la dissolution est jaune. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout sans altération dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique bouillants ; mais en moins grande proportion dans le der-

que dans le premier. L'acide acétique concentré le dissout mieux que . Ces dissolutions produisent des taches jaunes sur la peau.

acide hydraté est composé, d'après les analyses de MM. *Bœttger* et et de M. *Erdmann* qui s'accordent très bien, de :

	At.	Calculé.
Carbone.	12	29,420
Hydrogène.	6	1.222
Nitrogène	6	17,140
Oxygène.	16	52,218

M. Bœttger et *Will* représentent la composition de cet acide par la ule $\dot{H}+C^{12}H^{4}N^{6}O^{15}$, en s'appuyant sur plusieurs analyses de sels dans els toutefois 1 atome d'eau avait été remplacé par 2 atomes de base. dans la supposition que l'acide ne contînt que 1 atome d'eau, un des entres, le nitrostyphnate ammonique, qu'ils ont analysé tous les trois, composé de 1 atome d'acide, 1 atome d'oxyde ammonique et 1 équiv. moniaque, ce qui n'est guère admissible ; aussi M. *Erdmann* a supet avec raison selon moi, que l'acide hydraté est $2\dot{H}+C^{12}H^{2}N^{6}O^{14}$. La tité d'hydrogène qui reste dans l'acide est à la vérité très petite, mais actions ne sont compréhensibles que dans cette supposition. D'après l'acide anhydre, tel qu'il se trouve combiné avec les bases, est comde :

	At.	Calculé.
Carbone.	12	31,751
Hydrogène.	2	0,440
Nitrogène.	6	18,498
Oxygène.	14	59,314

poids atomique est 2839,10 ; celui de l'acide hydraté, $2\dot{H}+C^{12}H^{2}N^{6}O^{14}$, 064,06, et ce dernier renferme 7,342 pour 100 d'eau basique.

isque dans les sels neutres cet acide sature 2 atomes de base, il doit nir 2 atomes d'acide nitrique, copulés avec une combinaison d'acide ix avec un oxyde organique, $C^{12}H^{2}O\dddot{N}$, et la formule rationnelle de e anhydre devient $2\ddot{\ddot{N}}+C^{12}H^{2}O\dddot{N}$. Il diffère par conséquent de l'acide picrique : 1° en ce qu'il contient 1 atome de copule combiné avec mes d'acide nitrique qui peuvent être saturés par des bases inorgani-; et 2° en ce que la copule renferme 1 équivalent d'hydrogène de , 1 seul atome d'oxygène et 1 atome d'acide nitreux.

trostyphnates. — L'acide nitrostyphnique est un acide assez puissant, écompose les carbonates facilement, surtout lorsqu'on opère à chaud, i permet d'employer des dissolutions plus concentrées. En présence moins d'acide, il se forme aisément des binitrostyphnates, dans lesquels

seulement l'un des deux atomes d'acide nitrique est saturé par la base. Lorsqu'on traite ces sels acides par un carbonate métallique, tel que le carbonate cobaltique, niccolique, ou cuivrique, ils forment des sels doubles neutres, qui ont cela de particulier que lorsqu'on fait digérer leur dissolution avec du charbon animal, ce dernier s'empare de l'oxyde métallique et laisse en dissolution le binitrostyphnate de la base la plus puissante. Ces sels sont jaunes et les sels neutres sont oranges. Ces derniers détonnent fortement, tandis que les premiers, lorsqu'on les chauffe avec précaution, abandonnent d'abord une partie de l'acide libre et détonnent ensuite. Les sels neutres à base alcaline sont plus solubles dans l'eau que les nitropicrates, mais il se précipitent presque complétement de leurs dissolutions lorsqu'on les mélange avec un carbonate alcalin ; le précipité est une poudre cristalline jaune ou orange. On peut faire bouillir le sel potassique avec de l'hydrate potassique en excès, sans que l'acide se décompose.

Les nitrostyphnates ressemblent du reste beaucoup aux nitropicrates; cependant on peut les distinguer avec sûreté par la décomposition des sels neutres au moyen de l'acide sulfurique concentré ; les nitrostyphnates produisent deux fois plus de sulfate potassique que les nitropicrates neutres. Le résultat est plus incertain lorsqu'on compare un binitrostyphnate avec un nitropicrate neutre. La formule des nitrostyphnates neutres est $2\dot{R}\dddot{\ddot{N}}+C^{12}H^2O\dddot{N}$ et celle des binitrostyphnates est $\dot{R}\,\dddot{\ddot{N}}+\dot{H}\,\dddot{\ddot{N}}+C^{12}H^2O\dddot{N}$.

Les sels neutres renferment souvent de l'eau de cristallisation, dont ils conservent 1 atome à 100° ; c'est cette circonstance qui paraît avoir engagé MM. *Bœttger* et *Will* à représenter la composition empirique de l'acide, par la formule que nous avons reproduite plus haut. Mais ils n'ont desséché leurs sels qu'à 100°, tandis que le dernier atome d'eau supporte dans plusieurs cas une température beaucoup plus élevée sans se séparer du sel.

Nitrostyphnate potassique.— A. *Neutre.* Ce sel s'obtient en saturant l'acide exactement par du carbonate potassique et évaporant avec le concours de la chaleur ; il cristallise en verrues oranges, formées d'aiguilles divergeant d'un centre commun. Il est peu soluble dans l'eau froide et exige 58 p. d'eau à 23°, ce qui n'est pas la moitié de celle qu'exige le nitropicrate potassique. Il renferme 1 at. d'eau qui ne s'échappe pas à 100°.— B. Le *binitrostyphnate* s'obtient en dissolvant dans la dissolution chaude du précédent un poids atomique de l'acide ; par le refroidissement, il se dépose en aiguilles capillaires, qui, après la décantation de la liqueur, tombent en poussière grenue qui a le toucher du sable. Lorsque la dissolution est moins concentrée et le volume plus considérable, il ne cristallise qu'au bout de vingt-quatre ou quarante-huit heures, mais les cristaux sont plus grands et plus fermes. Outre l'atome d'eau basique, il

renferme 2 at. ou 3,08 p. 100 d'eau de cristallisation, qui en sont chassés à 100°.

Le *nitrostyphnate sodique neutre* cristallise en petites aiguilles jaune-pâle, souvent enchevêtrées et formant des masses verruqueuses. Il contient 6 atomes d'eau, dont 5 atomes ou 13,3 pour 100 s'échappent à 100°. On n'a pas pu produire le *sel acide*.

Nitrostyphnate ammonique.—A. *Neutre.* Ce sel est assez soluble dans l'eau et cristallise en grandes aiguilles oranges. Il est anhydre et renferme, d'après les analyses, $2\dot{A}m\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}+C^{12}H^{2}O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$. B. Le *sel acide* cristallise en aiguilles aplaties jaune-pâle et d'un pouce de longueur, quand la dissolution est peu concentrée et que la cristallisation s'opère lentement. Dans une dissolution concentrée, qu'on refroidit brusquement, il se dépose en aiguilles capillaires enchevêtrées. Outre l'eau basique, il contient 2 atomes d'eau de cristallisation, ou 6,4 pour 100, qui s'échappent à 100°. Les sels ammoniques déflagrent faiblement quand on les chauffe.

Le *nitrostyphnate barytique* s'obtient en dissolvant du carbonate barytique dans la dissolution chaude de l'acide. Il cristallise pendant le refroidissement en aiguilles oranges, fines et courtes, qui renferment 5 atomes d'eau dont 2 atomes, ou 4,23 pour 100, s'échappent à 100°. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Le *nitrostyphnate strontique* se dissout mieux que le précédent et cristallise en masses verruqueuses, formées de longues aiguilles jaune pâle et concentriques, qui contiennent 5 atomes d'eau, dont 3 atomes, ou 7,18 pour 100, sont chassés à 100°.

Le *nitrostyphnate calcique* est très soluble et cristallise en aiguilles jaune pâle, groupées en forme de verrues, qui contiennent 8 atomes d'eau de cristallisation, dont 4 atomes, ou 10,14 pour 100, s'échappent à 100°.

Le *nitrostyphnate magnésique* est doué d'une si grande solubilité qu'on ne l'obtient que difficilement à l'état cristallisé ; la dissolution concentrée se prend en masse jaune pâle, dans laquelle on distingue des verrues de la même couleur. Il perd 9,1 pour 100 d'eau à 100°.

Le *binitrostyphnate manganeux* est très soluble et cristallise dans l'exsiccateur en grandes tables rhomboïdales épaisses et jaune pâle ; elles atteignent souvent un pouce de longueur sur un quart de pouce de largeur. Quand on le chauffe il devient d'abord rouge, puis il fond, à 100° il perd 10 atomes, ou 23,68 pour 100, d'eau et retient encore 2 atomes d'eau outre l'eau basique. A une température plus élevée il fuse comme de la poudre de chasse pulvérisée.

Le *nitrostyphnate ferreux* est très soluble et ne produit que difficilement des cristaux confus vert-noir. Quand on mélange le sel ammonique

avec une dissolution de sulfate ferrico-potassique, on obtient des aiguilles jaunes qui sont probablement un sel double.

Le *nitrostyphnate cobaltique* cristallise en verrues brun-clair, formées d'aiguilles de quelques lignes de longueur, qui renferment 8 atomes d'eau de cristallisation, dont 9,62 pour 100 s'échappent à 100°.

Avec le sel potassique, il produit un sel double, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \dot{Co}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + C^{12}H^{2}O\overset{\cdots}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$, qui cristallise en verrues brunes, qui perdent 1 atome d'eau à 100°.

Le *nitrostyphnate niccolico-potassique* cristallise en croûtes brunes, renfermant 4 atomes d'eau de cristallisation, qu'elles gardent à 100°.

Le *nitrostyphnate zincique* est si soluble qu'il ne cristallise que dans l'exsiccateur en aiguilles groupées en verrues, contenant 9 atomes d'eau de cristallisation, dont seulement 3 at. ou 3,6 p. 100 s'échappent à 100°. Il devient humide à l'air.

Le *nitrostyphnate plombique* est un précipité basique qu'on obtient en mélangeant l'acide avec une dissolution d'acétate plombique neutre. Il est jaune pâle, floconneux, renferme 4 at. d'oxyde plombique et 3 at. d'eau qu'il conserve à 100°. Il détonne fortement, même sous une grande pression, et a fait explosion lorsqu'on l'a broyé avec de l'oxyde cuivrique pour l'analyser.

Le *nitrostyphnate cuivrique* donne une dissolution brun foncé, qui, par l'évaporation spontanée, dépose des aiguilles vert pâle qui renferment 9 at. d'eau, dont 6 at. ou 13,90 p. 100 s'échappent à 100°. Il détonne avec une grande violence.

Le *nitrostyphnate cuivrico-potassique* s'obtient en saturant le binitrostyphnate potassique par du carbonate cuivrique, et évaporant jusqu'à la cristallisation. Il se dépose en aiguilles brunes, groupées en forme de verrues, renfermant 5 at. d'eau de cristallisation, dont 3 at. ou 7,51 p. 100 s'échappent à 100°. Il détonne très violemment sous l'influence de la chaleur.

Le *nitrostyphnate cuivrico-ammonique* s'obtient de la même manière et forme des cristaux bruns, courts et gros qui fusent comme de la poudre. Ils renferment 7 at. d'eau de cristallisation, dont 6 at. ou 14,8 p. 100 sont chassés à 100°.

Nitrostyphnate argentique. La meilleure manière de le préparer est de dissoudre du carbonate argentique dans une dissolution de l'acide à 60°, et saturée. Il est peu soluble et ne tarde pas à se déposer en grands cristaux jaune pâle, qui sont formés d'aiguilles aplaties et collées ensemble. Par une cristallisation très lente, on obtient des cristaux lamelleux qui ont la forme de feuilles de palmiers. La dissolution de ce sel dépose de l'argent réduit quand on la porte à l'ébullition. Le sel séché à 100° retient 2 at. d'eau de cristallisation.

Métamorphoses de l'acide nitrostyphnique. 1° Par des corps réductifs. — Une dissolution chaude et concentrée d'acide nitrostyphnique dissout le fer et le zinc avec facilité; mais les sels qui en résultent ne contiennent pas l'acide non altéré. La dissolution est accompagnée d'un faible dégagement d'hydrogène, très inférieur à la quantité correspondante au métal dissous. La liqueur est vert-foncé ou brun-verdâtre, et n'a pas été étudiée.

L'acide dissout le sulfure ferreux avec un dégagement très faible d'hydrogène sulfuré.

L'acide nitrostyphnique à l'état isolé n'est pas altéré par l'hydrogène sulfuré ; mais si l'on neutralise la dissolution alcoolique par de l'ammoniaque, et qu'on la sature ensuite par un courant d'hydrogène sulfuré, la liqueur prend une couleur brun-rouge foncé, et laisse, après l'évaporation, une masse noire. L'eau en sépare du soufre et un corps noir pulvérulent, et dissout un sel ammonique d'un acide qui donne des réactions semblables à celles de l'acide nitrostyphnique.

Les produits de ces différentes réactions mériteraient d'être mieux étudiés.

2° *Par les acides.* L'*eau régale*, avec le concours de l'ébullition, détruit complétement l'acide nitrostyphnique, et la liqueur renferme ensuite de l'acide oxalique.

L'*acide sulfurique* concentré le détruit aussi à une température élevée. Quand on chauffe ensemble de l'acide sulfurique, de l'acide nitrostyphnique et de l'alcool, et qu'on distille le mélange, l'on obtient, dans le récipient, un liquide oléagineux qui ressemble à l'oxalate éthylique; il n'a pas été examiné de plus près.

BASES VÉGÉTALES. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — Tous les faits que nous avons eu à enregistrer pendant ces dix dernières années sur les bases végétales confirment l'opinion que j'ai avancée sur leur constitution dans les Rapports précédents, savoir : qu'elles sont formées d'ammoniaque copulée avec un corps organique d'une composition variée à l'infini. Dans ces combinaisons copulées, c'est l'ammoniaque qui est l'alcali chimiquement actif, qui est modifié par la copule, selon le degré de ses propriétés électro-positives, et qui peut être converti, comme l'ammoniaque isolée, en ammonium, en oxyde ammonique, et même en amidogène, ainsi que nous en avons vu un exemple dans le Rapport précédent, p. 316 et 335. Ces transformations expliquent de la manière la plus simple et la plus claire les réactions de ces bases et de leurs sels, que l'expérience nous a appris à connaître, tandis que les idées métaleptiques, qui sont partagées maintenant par un si grand nombre de chimistes, ne peuvent nullement en rendre compte d'une façon admissible.

Les corps avec lesquels l'ammoniaque est copulée dans ces bases sont des plus variés à l'égard de leur nature chimique ; ils sont tantôt des radi-

caux, c'est-à-dire non oxygénés, tantôt des oxydes, des chlorures, des bromures, des sulfures ou des combinaisons salines. Dans le 5ᵉ volume de la nouvelle édition de mon *Traité de Chimie*, j'ai exposé avec beaucoup de détails mes idées sur la composition rationnelle des bases végétales salifiables ; je renvoie à cet ouvrage ceux qui désireraient en prendre connaissance.

Pour pouvoir être traitées de ce point de vue, les bases végétales doivent être désignées par des noms particuliers qui y font allusion, et ceux que j'ai choisis ont été établis sur le principe suivant. Chaque alcali végétal a un nom empirique particulier qui dérive de la copule, et qui est d'un emploi très commode lorsqu'on parle d'une manière générale d'un alcali végétal ; mais lorsqu'il s'agit d'exprimer l'état dans lequel se trouve l'élément basique, il faut faire en sorte que la dénomination s'y prête. Dans ce but, et sans surcharger la mémoire d'un dédale de noms nouveaux, on ajoute simplement au nom empirique les mots : ammoniaque, ammonium, ammonique, amide, suivant l'état dans lequel elle se trouve dans la combinaison ; par exemple, morphinammoniaque, morphinammonium, morphinammonique, morphinamide. Nous avons la morphine à l'état de morphinammoniaque quand elle est anhydre, à celui de morphinammonique quand elle est combinée avec 1 at. d'eau, et à celui d'hydrate morphinammonique quand elle est combinée avec 2 at. d'eau, états dans lesquels elle possède une réaction alcaline très prononcée. Le chlorhydrate de morphine, comme on le sait, ne renferme point d'acide chlorhydrique ; il est du chlorure morphinammonique, et le sulfate de morphine, du sulfate morphinammonique. Les symboles à l'aide desquels on exprime si brièvement la composition des combinaisons des alcalis végétaux doivent aussi être adaptés à la dénomination de l'opinion rationnelle, et l'on y arrive aisément en faisant précéder Ak, Am, $\dot{A}m$, Ad, qui représente l'état chimique de l'élément basique par la première lettre, en italique, ou deux ou trois autres du nom empirique de la base. Exemple :

mph Ak. . . . . = Morphinammoniaque.
mph Am. . . . . = Morphinammonium.
mph $\dot{A}m$. . . . . = Morphinammonique.
mph Am $\overline{Cl}$. . . . = Chlorure morphinammonique.
mph $\dot{A}m\ \dddot{S}$. . . . . = Sulfate morphinammonique.
mph Am $\overline{Cl}$ + Pt $\overline{Cl}^2$. = Chlorure platinico-morphinammonique.
Hg $\overline{Cl}$ + *mph* Ak . . = Chlorure mercurique-morphinammoniacal.
an Ad $\ddot{\overline{C}}$. . . . . = Oxanilinamide (Rapp. 1846, p. 316).

RÉACTION DE LA STRYCHNINE. — M. *Mack* (1) a remarqué que l'essai de la strychnine de M. *E. Marchand* (Rapp. 1844, p. 224), qui consiste à employer de l'acide sulfurique contenant un peu d'acide nitrique et de

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLII, 64.

l'hyperoxyde plombique, peut être fait également bien au moyen du manganèse. Lorsqu'on traite de la poudre de noix vomique par le mélange d'acide cité plus haut, et qu'on ajoute du manganèse réduit en poudre fine, le mélange prend une couleur bleu-foncé, qui passe peu à peu au violet, au rose, et finalement au jaune.

M. *Mack* mélange la poudre avec de l'acide nitrique dilué et de l'hyperoxyde manganique, et ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Un millième de grain de strychnine suffit pour produire cette réaction. Quant à la possibilité de faire cet essai sans employer l'acide nitrique, voyez Rapport 1846, p. 309.

M. *Otto* (1) emploie pour la même réaction de l'acide sulfurique et quelques gouttes de bichromate potassique qui produisent une belle couleur violette.

PHOSPHATE DE STRYCHNINE. — M. *Anderson* (2) a étudié les combinaisons de la strychnine avec l'acide phosphorique.

A. Le *biphosphate strychninammonique*, $str\,Am^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 6\dot{\overline{H}}$, s'obtient très facilement en dissolvant la strychnine dans l'acide phosphorique. Après l'évaporation, il cristallise avec 6 at. d'eau, ou 7,95 p. 100, qui sont chassés à 126°. L'eau basique de l'acide phosphorique reste dans la combinaison.

B. Le *sel neutre*, $str\,Am^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}$, s'obtient en faisant digérer pendant longtemps de la strychnine dans la dissolution du sel précédent. L'acide cesse de dissoudre la strychnine dès que la dissolution n'a plus de réaction acide, ce qui n'a lieu qu'après une macération très prolongée. Par l'évaporation, la dissolution dépose en premier lieu le sel neutre; l'eau-mère a ensuite une réaction acide, et dépose le sel acide, si l'on continue à l'évaporer. Le sel neutre renferme, outre l'atome d'eau de cristallisation, qui ne s'échappe pas sous l'influence de la chaleur, plusieurs autres atomes d'eau qui s'en séparent aisément, mais dont le nombre n'a pas été déterminé.

BRUCINE AVEC ACIDE NITRIQUE.—Nous avons vu dans le Rapport précédent, p. 420, que M. *Gerhardt* a signalé que l'acide nitrique décompose la brucine en donnant lieu à du nitrite éthylique, et que M. *Liebig* a contesté l'exactitude de ce fait. M. *Gerhardt* (3) a fait observer depuis lors que la différence de résultat obtenue par M. *Liebig* tenait à ce qu'il avait employé la chaleur dans son expérience. Pour prouver l'exactitude de son assertion, M. *Gerhardt* a répété l'expérience en ajoutant par petites portions de l'acide nitrique de 1,40 D. sans le concours de la chaleur, à 3 grammes de brucine fondue, le mélange s'échauffant de lui-même à

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 511.
(2) Correspondance privée.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 318.

40° ou 50°. Le récipient qu'il employait était un tube en U entouré de glace et de sel marin. Le gaz qui se dégageait ne renfermait pas trace de gaz oxyde nitrique ; il avait une odeur de pomme de reinette et brûlait avec une flamme verdâtre ; mais, pendant une demi-heure que durait l'expérience, il ne se condensait point de liquide dans le tube en U, parce que, prétend M. *Gerhardt*, le nitrite éthylique s'évaporait entièrement dans le reste du gaz. Cette preuve superficielle de la formation de cet éther dans cette opération caractérise l'auteur.

En attendant, M. *Laurent* (1) est venu au secours de son confrère dans ses querelles avec M. *Liebig*, et a annoncé qu'ayant traité 15 grammes de brucine par de l'acide nitrique, et absorbé le gaz acide carbonique qui se dégage dans de la chaux, il avait obtenu par la condensation un liquide dont le point d'ébullition était situé près de 10°, mais pas au-dessus, et qui lui avait fourni par l'analyse 29 p. 100 de carbone et 6 p. 100 d'hydrogène. Quel qu'ait été ce liquide, l'écart de 3 p. 100 de carbone et de 0,6 p. 100 d'hydrogène, car le nitrite éthylique renferme 32 p. 100 de carbone et 6,6 p. 100 d'hydrogène, paraît cependant un peu trop grand pour que cette expérience puisse faire foi à l'égard d'un fait contesté qui, précisément par l'apparence extraordinaire de la production d'un éther dans cette circonstance, exige la preuve la plus rigoureuse pour constater l'identité du produit avec le nitrite éthylique.

CACOTHÉLINE. — A cette occasion, M. *Laurent* a trouvé que la brucine se convertissait, dans cette réaction, en un corps orange qu'il a réussi à obtenir à l'état cristallisé. Il a appelé ce nouveau corps *cacothéline* (2). D'après son analyse, il est composé de $C^{21}H^{22}N^{4}O^{10}$; or, comme il admet que la brucine est composée, d'après M. *Regnault*, de $C^{46}H^{52}N^{4}O^{8}$, 1 at. de brucine, 3 at. d'acide nitrique et 1 at. d'eau, donnent naissance à 2 at. de cacothéline et à 1 at. de nitrite éthylique, et M. *Gerhardt* doit par conséquent avoir raison (3). Mais en premier lieu il faut faire observer qu'il

(1) Comptes rendus, XXII, 633.

(2) Est-ce que ce nom dérive de κακος, mauvais, méchant, et de θελω, je veux? La querelle qui s'est élevée entre M. *Laurent* et M. *Liebig* pour des opinions opposées, et dans laquelle ce dernier fait souvent usage d'expressions peu choisies, pourrait faire croire que cette dénomination de M. *Laurent* doit servir d'épigraphe.

(3)

2 at. de cacothéline.	=	42C +	44H +	8N +	20O
1 at. nitrite éthylique. . . .	=	4C +	10H +	2N +	4O
		46C +	54H +	10N +	24O
1 at. brucine.	=	46C +	52H +	4N +	8O
3 at. acide nitrique.	=			6N +	15O
1 at. d'eau.	=		2H	+	1O
	=	46C +	54H +	10N +	24O

n'est point décidé que la brucine contienne 46C, 52H et 8O, puisque d'autres analyses ont semblé prouver qu'elle renfermait 44C, 50H et 7O. En second lieu, et en faisant abstraction de cette circonstance, l'explication de M. *Laurent* supposerait qu'il ne se dégage aucun gaz dans la réaction ; or, M. *Gerhardt* a affirmé, au contraire, que la quantité de gaz étranger est si considérable, que l'éther s'y évapore entièrement, et M. *Laurent* a trouvé que, lorsqu'on absorbe ce gaz par de la chaux, ce qui prouve qu'il est de l'acide carbonique, l'éther se condense ; malgré cela, M. *Laurent* ne tient aucun compte de ce gaz dans l'exposition de la réaction. Toutes ces expériences sont disposées en vue de prouver l'exactitude d'un fait, qui, en dernier ressort, pourrait bien être erroné, s'il était soumis à un examen impartial.

Sous l'influence de l'ammoniaque, la cacothéline donne lieu à plusieurs produits, dont l'un est une base salifiable douée de propriétés remarquables. Elle renferme du nitrogène à l'état oxygéné, et se comporte à une température élevée comme les composés qui contiennent des degrés d'oxydation du nitrogène (elle détonne ?). Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et donne une dissolution d'une belle couleur rose, qui devient lilas sous l'influence de la chaleur. Avec le chlorure platinique, elle produit un sel double orangé. Elle n'a, du reste, pas été analysée, parce qu'on n'en avait pas une quantité suffisante.

PHOSPHATE DE BRUCINE. — M. *Anderson* (1) a trouvé que la brucine ne produit pas, comme la strychnine, un sel acide avec l'acide phosphorique. Le sel neutre cristallise facilement en prismes courts ; il est très soluble dans une dissolution de biphosphate sodique, mais il ne se dissout pas dans le phosphate sodique neutre. La dissolution produit par l'évaporation un sel double en grands cristaux, qui paraissent être des prismes à base carrée. D'après son analyse, ce sel est composé de $\dot{\mathrm{Na}}^2\,\dddot{\bar{\mathrm{P}}} + br\,\dot{\mathrm{Am}}^2\dddot{\bar{\mathrm{P}}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}$; mais outre cette eau, qu'il ne perd pas à 100°, il renferme un grand nombre d'atomes d'eau de cristallisation dont le poids est plusieurs fois plus considérable que celui du sel.

PHOSPHATE DE QUININE. — M. *Anderson* a trouvé en outre que l'acide phosphorique produit très aisément un sel basique avec la quinine, $qu\,\dot{\mathrm{Am}}^2\dddot{\bar{\mathrm{P}}} + 5\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, lorsqu'on laisse l'acide se saturer de quinine. Après l'évaporation, l'on obtient des aiguilles soyeuses, qui divergent d'un centre commun. Lorsque la dissolution a été trop évaporée, elle se prend en masses composées d'aiguilles soyeuses. La composition de ce sel est importante à l'égard de la question du poids atomique de la quinine, parce qu'elle prouve d'une manière décisive que la quinine n'a pas un poids atomique double,

(1) Correspondance privée.

ainsi qu'on avait été conduit à l'admettre, en se fondant sur d'autres sels de quinine basiques, qu'on avait envisagés comme des sels neutres.

BROMOCINCHONINE. — Dans le Rapport précédent, p. 324, nous avons vu que M *Laurent* a réussi à remplacer, dans la copule de la cinchonine, 2 équivalents d'hydrogène par 2 équiv. de chlore, mais que le brome n'avait remplacé que 1 équiv. d'hydrogène. Depuis lors, M. *Laurent* (1) a annoncé dans une note, qu'il a réussi également à ne remplacer que 1 équivalent d'hydrogène par du chlore, et que les deux sels qu'on obtient en combinant la bromocinchonine avec l'acide chlorhydrique et la chlorocinchonine avec l'acide bromhydrique, sont parfaitement identiques, isomorphes et isomères. La seule différence qu'ils présentent, est que le premier, sous l'influence de la potasse, produit du chlorure potassique et de la bromocinchonine, tandis que le second donne du bromure potassique et de la chlorocinchonine. Cet exemple de métamérie est extrêmement intéressant. Le débordement de considérations théoriques auxquelles M. *Laurent* se livre à cette occasion, semble indiquer qu'il ne se rappelait pas que nous possédions plusieurs exemples de ce genre, dont je ne nommerai qu'un seul qui est bien connu, l'acétate méthylique et le formiate éthylique, et qu'on pouvait prévoir ce fait *à priori*. Je conviens toutefois que ce fait doit paraître particulièrement remarquable à ceux que les fantaisies métaleptiques ont habitués à grouper les éléments d'une manière arbitraire, ou comme ils conviennent le mieux pour justifier cette fantaisie, et à remplacer arbitrairement un ou deux atomes d'un élément par plusieurs atomes de deux éléments jouant le même rôle, etc. Il semblerait cependant que des découvertes de ce genre devraient leur faire entrevoir la vérité.

QUINOIDINE. — Dans le Rapport 1844, p. 225, j'ai rendu compte d'une recherche de M. *Winckler* sur la quinoïdine, qui l'avait conduit à admettre que cette dernière a la même capacité de saturation que la quinine, qu'elle en est une modification isomérique et qu'elle produit, comme la quinine, des sels amorphes. M. *Liebig* (2) a constaté cette observation, soit par l'analyse de la quinoïdine, soit par l'analyse du sel double qu'elle produit avec le chlorure platinique. A cette occasion, il fait une revue historique des expériences et des opinions qui ont été publiées sur la nature de la quinoïdine, mais il passe précisément celles de M. *Winckler* sous silence, ce qui tend à faire croire que la découverte est due à M. *Liebig*. C'est une manière assez commode de faire des découvertes, et nous avons vu dans plus d'une occasion que l'école de Giessen ne la dédaigne point. La jouissance de ce genre d'honneur de découvertes est courte, il est vrai, mais elle peut se renouveler souvent.

(1) L'Institut, n° 669, p. 358.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 348.

PARICINE. — M. *Winckler* (1) a trouvé, dans une espèce de quina de Para, un alcali végétal, qui est à l'aricine ce que la quinoïdine est à la quinine. Il lui a donné le nom de *paricine*. Cet alcali paraît être combiné, dans l'écorce, avec une résine électro-négative. L'on traite l'écorce de la même manière que pour extraire les autres bases du quina, et l'on obtient dans le précipité la paricine combinée avec cet acide résineux. On l'en sépare aisément en faisant macérer le précipité pendant quelques jours dans de l'ammoniaque concentrée, qui dissout la résine brune et laisse pour résidu la paricine. On la redissout ensuite dans un acide, l'on décolore la dissolution par du charbon animal, puis on la mélange avec de l'ammoniaque qui précipite la paricine sous la forme d'une masse blanche amorphe. Quand elle est sèche, elle devient très électrique par le frottement. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool, qui laisse après l'évaporation une masse jaune d'or qui ressemble à une résine. La dissolution est très amère. Elle est aussi très soluble dans l'éther, qui la dépose également à l'état amorphe. Les sels de cette base sont amers; à l'état solide ils sont amorphes et résineux; aucun d'eux n'a présenté trace de cristallisation. L'analyse de cette base, qui n'a pas encore été faite, aura à décider si elle est un alcali végétal particulier, ou bien une modification amorphe de l'aricine.

CAFÉINE. — Dans le Rapport 1844, p. 232, nous avons vu que M. *Stenhouse* a déterminé le poids atomique de la caféine (théine), au moyen de l'analyse du sel double avec le chlorure platinique, et que le résultat s'accordait parfaitement avec la composition centésimale obtenue par MM. *Mulder*, *Liebig*, *Woehler* et *Stenhouse* pour cet alcali végétal. Depuis lors, M. *Payen* a déclaré, en se fondant sur son analyse, que la caféine contient 50,855 p. 100 de carbone et seulement 14,06 p. 100 d'oxygène, ce qui conduit à la formule $C^{16}H^{20}N^{8}O^{3}$, qui indique un atome d'oxygène de moins que ses prédécesseurs n'avaient trouvé. L'on doit être bien sûr de son habileté à analyser pour se mettre en avant avec un résultat qui diffère aussi considérablement (savoir : plus de 1 p. 100 de carbone et 2 p. 100 d'oxygène) d'un grand nombre d'analyses qui s'accordent très bien et qui, jusqu'à nouvel ordre, doivent cependant continuer à représenter la véritable composition de ce corps.

HARMALINE. — M. *Fritzsche* (2) a continué ses expériences sur l'harmaline (Rapport 1845, p. 309), et a, entre autres, étudié cette base d'une manière plus approfondie. Il a trouvé dans la graine de peganum harmala deux alcalis végétaux, dont l'un est l'harmaline, et l'autre la même qu'il avait obtenue en 1844, comme produit de métamorphose de l'harmaline,

(1) Buchner's Rep., Z. R., XLII, 25 et 231.

(2) Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg.

qu'il avait appelée *leuco-harmine*, et qu'il désigne maintenant par *harmine*, l'ayant trouvée, en 1846, dans la graine même.

La graine de cette plante des steppes contient ces bases principalement dans la pellicule extérieure et dans celle qui se trouve immédiatement au-dessous; la partie intérieure de la graine n'en renferme que très peu ou point. Les graines ayant été réduites en poudre, on les épuise avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, qui forment avec ces bases des sels très solubles. Si l'on précipite les bases de cette dissolution au moyen de la potasse, on les obtient mélangées avec d'autres substances. M. *Fritzsche* les en sépare en mélangeant la dissolution avec du sel marin ou du nitrate sodique, dans lesquels les sels de ces bases sont presque insolubles. On sature l'acide libre aussi exactement que possible par du carbonate sodique, sans que les bases se précipitent, puis on ajoute peu à peu du chlorure sodique pur. Quand la dissolution a acquis un certain degré de concentration, les sels des bases végétales se précipitent. Lorsqu'on emploie le nitrate sodique, elles se précipitent à l'état de nitrates. Mais le nitrate sodique convient moins bien pour cette opération, quand les bases ont été extraites au moyen de l'acide sulfurique, parce que la dissolution renferme toujours un léger excès d'acide libre, qui est dès lors converti en acide nitrique, et ce dernier altère facilement l'harmaline. Dans la liqueur filtrée, l'hydrate potassique précipite des phosphates terreux, qui contiennent à peine une trace d'alcali végétal.

Les sels qui ont été précipités, comme nous venons de le dire, sont souillés par une matière colorante, et forment une farine cristalline brune. On lave le précipité avec une dissolution de sel marin, qui ne dissout rien, puis on le dissout dans l'eau froide, qui laisse un faible résidu d'une matière colorante brune. Pour priver la dissolution, qui est jaune foncé, de la matière colorante dissoute, on la traite par le charbon animal; mais on ne peut pas la décolorer complétement, parce que la dissolution du chlorure harmalinammonique pur est jaune. Lorsque les bases ont été extraites au moyen de l'acide acétique, il ne faut pas chauffer la dissolution avec le charbon animal, parce que la chaleur décompose l'acétate d'harmine et que l'harmine se dépose.

Pour séparer les bases de cette dissolution, on la chauffe à 50 ou 60°, et l'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque caustique, en agitant fortement, jusqu'à ce que le précipité commence à se former. On continue alors à agiter, sans ajouter d'ammoniaque; le précipité augmente rapidement, et est formé d'harmine. Pour peu qu'on ait ajouté trop d'ammoniaque, le précipité renferme aussi de l'harmaline, ce dont on peut s'assurer aisément à l'aide d'un fort grossissement. L'harmine se précipite sous la forme de cristaux aciculaires, et l'harmaline en cristaux lamellaires. Lorsque la matière colorante n'a pas été entièrement enlevée, il est plus difficile de

les distinguer. Si le précipité contient des cristaux d'harmaline, il faut le redissoudre dans quelques gouttes d'acide, et recommencer la précipitation en prenant plus de précaution. On réussit ordinairement à les séparer de cette manière, de sorte qu'on n'a plus ensuite qu'à précipiter l'harmaline en ajoutant de l'ammoniaque en excès.

Lorsqu'on ne possède pas de microscope assez fort. on peut les séparer en redissolvant le mélange des deux bases dans de l'acide acétique ou chlorhydrique, auquel on a ajouté un peu d'alcool, et l'on y verse ensuite de l'ammoniaque en excès ; l'harmine se dépose, au bout de peu de temps, en longues aiguilles prismatiques, et l'harmaline ne cristallise ensuite que peu à peu dans la forme qui lui est propre. Les graines de peganum harmala renferment à peu près 3,5 p. 100 de ces bases, dont 2,2 p. 100 sont de l'harmaline, et 1,3 p. 100 de l'harmine.

L'ammoniaque précipite l'harmaline à l'état de poudre cristalline brune, qu'il faut délayer dans l'eau en ajoutant peu à peu de l'acide acétique jusqu'à ce que la plus grande partie de l'harmaline soit dissoute ; la majeure partie de la matière colorante reste dans le résidu avec le reste de l'harmaline. On filtre la dissolution, on l'étend avec de l'eau, et on la précipite par le nitrate sodique. Le nitrate d'harmaline qui se précipite doit être lavé avec une dissolution faible de nitrate sodique, redissous dans l'eau pure, traité par le charbon animal, à l'aide de la chaleur, jusqu'à ce que la dissolution ait une couleur jaune de soufre pure, et décomposé par un excès d'hydrate potassique. Si l'opération a été bien conduite, le précipité d'harmaline doit être incolore, mais il ne tarde pas à brunir pendant la filtration et les lavages avec de l'eau airée. Si le précipité n'est pas incolore, il faut répéter l'opération. Quand on emploie de l'ammoniaque au lieu de la potasse pour précipiter l'harmaline, cette dernière est bien incolore au premier instant, mais elle devient très rapidement jaune-brun sans qu'on la retire de la liqueur, qui prend une teinte brunâtre. L'harmaline précipitée par l'ammoniaque, que l'on recueille sur un filtre, d'où on l'enlève au moyen d'un acide, laisse l'intérieur du filtre coloré en brun. Lorsqu'on précipite une dissolution étendue d'un sel d'harmaline par l'ammoniaque caustique, ajoutée par petites portions et en agitant, on obtient des paillettes ou des lames brunâtres nacrées, qui atteignent quelquefois la longueur d'une ligne.

Il faut toutes sortes de détours et de précautions pour obtenir l'harmaline en cristaux incolores. On lave l'harmaline incolore avec de l'eau bouillie refroidie, et dans un flacon fermé ; puis on enlève l'eau par un peu d'alcool anhydre bouilli et froid, l'on introduit rapidement l'harmaline dans un matras avec une quantité convenable du même alcool, et on bouche le matras hermétiquement avec un bouchon qui donne passage à un tube recourbé, dont la branche extérieure et descendante est un peu

plus longue que la hauteur du mercure dans le baromètre et plonge dans le mercure. On chauffe alors le matras au bain-marie, de manière à faire entrer l'alcool en ébullition, et l'on continue tant qu'il se dégage de l'air par le tube qui plonge dans le mercure, quand même l'harmaline serait dissoute auparavant. Cela posé, on laisse refroidir le bain-marie, en maintenant le matras dans la même position, et le mercure s'élève dans le tube jusqu'à ce qu'il fasse équilibre à la pression atmosphérique. Pendant ce refroidissement lent à l'abri de l'air, l'harmaline se dépose en cristaux incolores.

Les cristaux d'harmaline pure sont des rhomboctaèdres dont les sommets obtus sont remplacés par des faces qui sont quelquefois assez grandes pour que les cristaux aient un aspect lamellaire. Les angles aigus du rhomboèdre sont aussi remplacés par des faces, mais les angles obtus sont remplacés par une arête formée par l'intersection des facettes qui remplacent les arêtes obtuses des pyramides et qui s'y rencontrent, de sorte qu'aucun angle solide de l'octaèdre n'est développé.

Les axes du rhomboctaèdre sont entre eux, d'après les mesures de M. *Nordenskiœld*, :: 1 : 1,804 : 1,405.

L'harmaline une fois déposée est peu soluble, mais lorsqu'on la précipite de la dissolution de ses sels, il en reste une quantité notable en dissolution. Lorsqu'on mélange une dissolution froide d'un sel d'harmaline avec de l'ammoniaque ou de l'hydrate potassique et qu'on examine immédiatement le précipité à l'aide d'un fort grossissement, on voit qu'il se compose de petites gouttes huileuses, qui ne tardent pas à se convertir en cristaux si le sel est pur ; quand le sel est brun au contraire, la cristallisation est beaucoup plus lente, et si l'on agite, les gouttes s'agglomèrent, et forment de petites masses qui s'attachent à la baguette de verre, en offrant l'aspect d'un corps résineux, plus ou moins mou et qui ne cristallise que lentement. La précipitation de l'harmaline ne doit donc jamais s'effectuer dans une liqueur chaude, parce que les gouttelettes cristallisent presque immédiatement.

L'harmaline est très peu soluble dans l'alcool froid, de sorte qu'on peut utiliser ce dernier pour la laver ; mais elle se dissout en grande proportion dans l'alcool bouillant, et se dépose pendant le refroidissement en grands cristaux, qui toutefois deviennent bruns lorsqu'on n'opère pas à l'abri de l'air. Quand on fait bouillir l'harmaline, précipitée sous la forme de paillettes, dans une quantité d'alcool qui n'est pas suffisante pour la dissoudre toute, les paillettes déliées qui ne se dissolvent pas se convertissent en cristaux grenus. Elle est insoluble dans l'éther, et en est précipitée à l'état cristallin de la dissolution alcoolique. L'essence de térébenthine et l'essence de citron, récemment rectifiées, dissolvent une petite quantité d'harmaline à l'aide de l'ébullition, mais elles ne tardent pas à devenir

brunes. Lorsque ces essences contiennent des résines, l'harmaline les colore sur-le-champ, l'essence de térébenthine en rouge et l'essence de citron en brun. L'huile de naphte rectifiée dissout aussi à l'aide de l'ébullition un peu d'harmaline qui cristallise pendant le refroidissement; mais ni la dissolution, ni les cristaux ne se colorent, même lorsqu'on les laisse longtemps dans l'huile et au contact de l'air.

D'après les analyses d'harmaline, de chlorure harmalinammonique et du sel double avec le chlorure platinique, M. *Fritzsche* a trouvé cette base composée de :

	At.	Centièmes.
Carbone.	27	73,672
Hydrogène.	28	6,346
Nitrogène	4	12,718
Oxygène	2	7,264

$= NH^3 + C^{27}H^{22}N^2O^2 =$ *hml* Ak.

Les *sels d'harmaline* à l'état de pureté ont une couleur jaune de soufre, ainsi que leurs dissolutions aqueuses.

Le *chlorure harmalinammonique*, *hml* AmGl, s'obtient le mieux en mélangeant une dissolution d'acétate d'harmaline avec de l'acide chlorhydrique, dont l'excès précipite le sel en aiguilles prismatiques fines et jaunes. Quand le sel n'est pas d'un jaune pur, on le dissout sur le filtre, au moyen d'un peu d'eau; une partie de la couleur reste sur le papier, et l'autre partie reste en dissolution dans l'acide, lorsqu'on mélange la dissolution avec de l'acide chlorhydrique concentré pour précipiter le sel. On fait égoutter le sel sur du papier joseph et on le sèche sur de la chaux dans l'exsiccateur. Si pendant la dessiccation il vient en contact avec une trace de vapeurs ammoniacales, il devient brun. Il renferme 4 atomes ou 12,30 p. 100 d'eau de cristallisation, dont une partie s'échappe à une douce chaleur et le reste à 100°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool chauds que dans ces mêmes liquides froids, et cristallise pendant le refroidissement en aiguilles prismatiques déliées, jaune de soufre. L'harmaline, avec le concours de l'ébullition, chasse l'ammoniaque d'une dissolution de chlorure ammonique. L'harmaline brune peut être décolorée en la faisant bouillir dans une dissolution de sel ammoniac, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque et en filtrant ensuite la dissolution bouillante; cette dernière dépose pendant le refroidissement des cristaux de chlorure harmalinammonique, tandis que la majeure partie de la matière brune ne se dissout pas.

Le *chlorure platinico-harmalinammonique*, *hml* AmGl + PtGl^2, est un précipité floconneux jaune pâle, qu'on obtient par le mélange des deux sels, et qui se convertit peu à peu en lamelles microscopiques; après

les lavages et la dessiccation elles donnent une poudre légère, jaune, qui renferme 23,127 p. 100 de platine.

Le *chlorure mercurico-harmalinammonique* se précipite en flocons jaunes, dans le mélange des deux sels froids. Lorsque les dissolutions sont chaudes, il se précipite pendant le refroidissement en aiguilles prismatiques fines.

Le *bromure harmalinammonique* s'obtient comme le chlorure et lui ressemble par l'aspect et les propriétés.

L'*iodure harmalinammonique* se prépare en mélangeant une dissolution d'acétate harmalinammonique avec de l'iodure potassique; il constitue un précipité cristallin jaune citron, peu soluble dans l'eau et qui peut être lavé avec de l'eau froide sans se dissoudre sensiblement.

Le *cyanure harmalinammonique* ne paraît pas exister à l'état isolé; car lorsqu'on mélange un sel d'harmaline avec une dissolution d'acide cyanhydrique ou de cyanure potassique, il se précipite un corps particulier, qui renferme bien les éléments dans les proportions voulues, mais qui paraît être plutôt une nouvelle base contenant du cyanogène, à en juger par le sel cristallisable qu'il produit avec l'acide chlorhydrique. Toutefois ce sel dégage aisément de l'acide cyanhydrique et laisse pour résidu du chlorure harmalinammonique; il fera l'objet d'une recherche subséquente.

Le *cyanure ferroso-harmalinammonique* s'obtient en versant une dissolution chaude et diluée de chlorure harmalinammonique dans une dissolution bouillante, mais diluée, de cyanure ferroso-potassique; le nouveau sel se dépose en partie sous la forme d'un précipité cristallin rouge brique, et le reste produit des cristaux plus grands pendant le refroidissement. La dissolution ne renferme plus d'harmaline après la cristallisation, lorsque le cyanure jaune a été ajouté en excès.

Le *cyanure ferrico-harmalinammonique* s'obtient de la même manière en employant le cyanure rouge. Le sel double ne produit point de précipité par le mélange des dissolutions bouillantes, mais il se dépose pendant le refroidissement en prismes déliés d'un brun-vert foncé. Lorsqu'on mélange les dissolutions froides, le sel double se précipite en gouttes oléagineuses qui cristallisent à la longue. L'eau mère froide ne renferme plus d'harmaline. L'acide chlorhydrique convertit peu à peu ces sels doubles en chlorure harmalinammonique.

Le *rhodanure harmalinammonique* se dépose en cristaux déliés, jaune-pâle, lorsqu'on mélange des dissolutions diluées de chlorure harmalinammonique et de rhodanure potassique. La dissolution de ce précipité dans l'eau bouillante dépose pendant le refroidissement des aiguilles plates et soyeuses, qui forment, après la dessiccation, une masse brillante semblable à du feutre.

Le *sulfate harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m\,\dddot{S}$, s'obtient par la saturation de l'acide avec un excès d'harmaline. Il se dépose, pendant l'évaporation dans l'exsiccateur, en cristaux fibreux jaunes ; sous l'influence de la chaleur il forme une masse transparente jaune analogue à un vernis. Si avant l'évaporation on ajoute de l'acide sulfurique, on obtient des cristaux aciculaires d'un sel acide. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sulfite harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m\,\ddot{S}$, se réduit par la dessiccation en un vernis jaune, qui ne présente pas trace de cristallisation.

Le *nitrate harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m\,\ddot{\dddot{N}}$, est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles ; l'acide nitrique, le nitrate potassique et surtout le nitrate ammonique le précipitent de sa dissolution. Si on laisse le précipité en contact avec l'acide nitrique libre, il ne tarde pas à se décomposer.

Le *phosphate harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m^2\,\ddot{\dddot{\bar{P}}}$, se prépare en faisant bouillir l'harmaline avec une quantité d'acide phosphorique dilué insuffisante pour la dissoudre toute. La dissolution dépose pendant le refroidissement des cristaux aciculaires, dont on obtient une nouvelle portion par l'évaporation. L'acide phosphorique libre précipite le sel de sa dissolution.

Carbonate harmalinammonique. Le carbonate potassique ne produit pas de précipité dans une dissolution d'acétate d'harmaline, ou n'en précipite que de l'harmaline. Mais lorsqu'on mélange une dissolution d'acétate d'harmaline avec une dissolution concentrée de bicarbonate potassique, l'on ne tarde pas à apercevoir des aiguilles cristallines qui sont le bicarbonate harmalinammonique. Ce sel a peu de stabilité ; en le lavant avec de l'eau à la glace, et l'exprimant ensuite plusieurs fois dans du papier joseph, on peut après cela le sécher à l'air sans qu'il s'altère ; mais si on l'expose à l'air pendant qu'il est mouillé, ou bien si on le laisse dans l'eau, l'acide carbonique s'échappe, et l'on obtient des cristaux d'harmaline qui sont beaucoup plus gros que ceux du carbonate.

L'*oxalate harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m\,\dddot{\bar{C}}$, se prépare en faisant bouillir dans de l'eau de l'acide oxalique avec un excès d'harmaline, et se dépose sous forme d'aiguilles, pendant le refroidissement de la liqueur chaude et filtrée. L'acide oxalique libre produit, dans la dissolution de ce sel, un précipité aciculaire qui est un sel acide.

L'*acétate harmalinammonique*, *hml* $\dot{A}m\,\overline{A}c$, est tellement soluble qu'il ne cristallise que dans une dissolution réduite à l'état de sirop, par l'évaporation ; tout le sirop se prend alors en masse cristalline. Lorsqu'on emploie la chaleur pour évaporer la dissolution, cette dernière perd faci-

lement l'acide et dépose de l'harmaline, qui ne se redissout pas quand on reprend le sel par l'eau.

Chromate harmalinammonique, A, *neutre*, *hml* $\dot{A}m\,\dddot{C}r$. On l'obtient en mélangeant une dissolution concentrée de chromate potassique avec un sel d'harmaline neutre. Les dissolutions diluées, ou chaudes et concentrées, déposent des cristaux d'harmaline, tandis qu'il se forme du chromate potassique. Il arrive quelquefois que l'harmaline se sépare sous la forme d'une huile qui cristallise peu à peu. Lorsqu'on mélange une dissolution froide et saturée de chromate potassique neutre avec une dissolution concentrée d'acétate d'harmaline, et qu'on agite convenablement, il se dépose en premier lieu un peu d'harmaline qu'on sépare sur le filtre, puis, après avoir rajouté une nouvelle portion d'acétate, la dissolution dépose de petits cristaux jaune pâle, qui sont le chromate harmalinammonique neutre. Si dans une dissolution assez concentrée d'acétate harmalinammonique on introduit des cristaux de chromate potassique neutre, la dissolution se trouble autour des cristaux, mais ce trouble disparaît par l'agitation. Si l'on rajoute du chromate jaune quand la liqueur en est déjà saturée, il s'y forme une masse jaune visqueuse qui s'attache au verre. L'eau-mère ayant été décantée, on redissout la masse épaisse dans un peu d'eau qui laisse un petit résidu d'harmaline qu'on sépare par le filtre. Abandonnée à elle-même, la dissolution dépose des cristaux de chromate harmalinammonique neutre, mélangés avec quelques cristaux d'harmaline. Mais il vaut encore mieux mélanger la dissolution filtrée avec l'eau-mère de la masse visqueuse, qui diminue le pouvoir dissolvant de la liqueur, de sorte qu'on obtient le sel pur en aiguilles plates. Le sel cristallisé est peu soluble dans l'eau et supporte bien les lavages. M. *Fritzsche* a fait observer que l'harmaline, ainsi que ce sel à l'état oléagineux, paraît être dans une modification isomérique différente de celle qui constitue les cristaux; ce qui semble assez évident, puisque le chromate à l'état de masse visqueuse épaisse est très soluble dans l'eau, et qu'abandonné à lui-même il prend une texture cristalline et devient presque insoluble,

B. *Sel acide*, *hml* $\dot{A}m\,\dddot{C}r^2$. Ce sel se forme au moyen du précédent en présence d'un excès d'acide. Il se précipite immédiatement lorsqu'on mélange la dissolution d'un sel harmalique avec du bichromate potassique, et il continue pendant quelques instants à se déposer en petits cristaux oranges qui ont la forme d'une végétation. Quand la dissolution ne dépose plus de cristaux, elle renferme à peine une trace d'harmaline. Ce sel est anhydre, ainsi que le sel neutre, de sorte que le nouvel atome d'acide est anhydre. Il supporte une température de 120° sans se décomposer; mais à une température supérieure il donne lieu à de l'harmine qui su-

...e, et à un résidu foncé qui renferme du chrome. Il se dissout dans l'alcool mélangé d'eau et bouillant, et s'en dépose pendant le refroidissement en cristaux déliés.

Sulfure harmalinammonique, *hml* Ám ou *hml* Ám Ḣ. Lorsqu'on mélange une dissolution concentrée d'acétate harmalinammonique avec une dissolution concentrée de sulfhydrate ammonique, bien saturée d'acide sulfhydrique, on obtient de petits cristaux prismatiques, qui se conservent bien dans la liqueur en vase fermé, mais qui se décomposent aisément au contact de l'air en donnant lieu à de l'harmaline et à de l'hydrogène sulfuré qui s'échappe. Si l'on recueille immédiatement les cristaux sur un filtre et qu'on les lave avec de l'eau, cette dernière en dissout une partie et laisse de l'harmaline, tandis que l'odeur de l'hydrogène sulfuré se fait sentir. Lorsque cette dissolution n'est pas trop étendue, elle reproduit les mêmes cristaux quand on la mélange avec la première eau-mère; mais quand elle est trop étendue, on n'obtient, après quelques instants, que de l'harmaline. Le défaut de stabilité n'a pas permis d'analyser cette combinaison, de sorte que l'on ne peut pas savoir laquelle des deux formules est l'expression de la vérité. Il paraît toutefois que la seconde est la plus probable.

M. *Fritzsche* a trouvé que la composition de l'harmine ne diffère de celle de l'harmaline que par 4 at. d'hydrogène qu'elle renferme de moins que cette dernière. La formule de l'harmine est $\overline{NH^3} + C^{24}H^{18}N^2O^2$.

BERBÉRINE. — Dans le Rapport 1836, p. 279, éd. s., j'ai rendu compte des expériences de MM. *Buchner* maj. et *Herberger* sur la matière colorante jaune de la racine de berberis, la berbérine, qu'ils considéraient comme un acide faible. M. *Fleitmann* (1 a fait de nouvelles recherches sur cette substance, et a trouvé qu'elle constitue un alcali végétal particulier, qui se distingue par ses propriétés basiques et par sa stabilité. M. *Fleitmann* a employé pour ses expériences de la berbérine préparée par M. *Merck*. En suivant la méthode indiquée par M. *Buchner* pour purifier la berbérine, qui consiste à la précipiter par un acide de sa dissolution dans l'eau, et qui réussit fort bien, il a trouvé, et non sans surprise, que le précipité renfermait une quantité notable de chlore, et que la berbérine qu'il avait achetée renfermait aussi une forte proportion de chlore; de sorte qu'il a été porté à croire que le corps que ses prédécesseurs avaient envisagé comme un acide faible était réellement un sel de berbérine.

Dès lors il a traité la berbérine, qu'il s'était procurée, par de l'acide sulfurique dilué, il a évaporé la dissolution de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique, puis il a repris le sulfate par de l'eau et ajouté de l'eau de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 160.

baryte, afin de précipiter l'acide sulfurique. L'eau de baryte communiquait immédiatement à la liqueur une couleur rouge foncé. La baryte en excès ayant été précipitée par un courant d'acide carbonique et la dissolution légèrement chauffée avant la filtration, il a évaporé la liqueur claire presqu'à siccité au bain-marie, et a mélangé le résidu avec un peu d'alcool concentré, pour séparer une petite quantité de carbonate barytique qui ne s'était pas précipitée. Ensuite il a mélangé cette dissolution concentrée de berbérine avec de l'éther, qui précipite la berbérine, qu'on soumet enfin à une dernière cristallisation dans l'eau.

Il a trouvé qu'il n'était pas avantageux de précipiter la berbérine d'un de ses sels au moyen de l'hydrate potassique, et que l'ammoniaque ne la précipitait qu'imparfaitement.

La berbérine pure, que dépose la dissolution aqueuse, présente des aiguilles jaunes déliées. Elle renferme beaucoup d'eau de cristallisation et perd à 100° 19,26 p. 100 de son poids, en devenant brun rouge. A 120° elle fond ensuite sans perdre de son poids, et se prend par le refroidissement en masse résineuse. A une température supérieure elle se décompose, dégage des vapeurs jaunes, et produit un corps solide particulier, qui se dissout dans l'huile empyreumatique qui l'accompagne à la distillation. Le résidu charbonneux est très réfractaire.

La berbérine ne ramène pas au bleu le papier de tournesol rougi. M. *Fleitmann* n'a pas pu reproduire les combinaisons de la berbérine avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, qui avaient été décrites par MM. *Buchner* et *Herberger*, et qui étaient réellement des combinaisons peu solubles du sel métallique avec la berbérine, à l'état de berbérinammoniaque.

M. *Fleitmann* a analysé la berbérine séchée à 100°, et l'a trouvée composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	67,35	42	67,35
Hydrogène. . .	5,67	40	5,35
Nitrogène. . . .	26,98	2	3,78
Oxygène. . . .		11	23,52

L'analyse du chlorure berbérinammonique, ainsi que celle du chlorure platinico-berbérinammonique, ont montré que la berbérine séchée à 100° est de l'hydrate berbérinammonique $= C^{40}H^{30}O^{9} + N\dot{H}^{4}\dot{H} = C^{40}H^{30}O^{9}\dot{A}m\dot{H}$.

L'analyse du chlorure berbérinammonique a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	62,81	42	62,75
Hydrogène. . .	4,98	40	4,98
Nitrogène. . .	3,55	2	3,53
Chlore. . . .	9,01	2	8,85
Oxygène. . . .	19,65	10	19,90

$= C^{40}H^{30}O^{9}Am\text{Gl} + \dot{\text{H}}$.

Le chlorure platinico-berbérinammonique est composé, d'après l'analyse, de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . . .	44,44	44,35	42	44,83
Hydrogène . .	3,42	3,58	38	3,39
Nitrogène. . .	—	—	2	2,52
Oxygène . . .	—	—	9	12,77
Chlore. . . .	—	—	6	18,91
Platine. . . .	18,11	—	1	17,55

$= C^{42}H^{30}O^{9}Am\text{Gl} + Pt\text{Gl}^{2}$; résultat qui prouve que le chlorure berbérinammonique renferme 1 at. d'eau de cristallisation.

La formule de la berbérine cristallisée dans une dissolution aqueuse, et qui perd à 100° 19,26 p. 100 d'eau, est *bbr* $\dot{\text{Am}}\ \dot{\text{H}} + 10\dot{\text{H}}$.

Les *sels de la berbérine* sont jaunes et cristallisent facilement. Ils sont inaltérables à l'air, tant en dissolution qu'à l'état solide. La berbérine produit aisément des sels acides dans lesquels elle se conserve sans altération, même dans le bichromate. Les sels de berbérine en dissolution dans l'eau en sont précipités par une certaine quantité d'acide libre ; plusieurs d'entre eux se précipitent plus ou moins complétement d'une dissolution qui renferme un sel à base alcaline. On peut utiliser cette propriété pour préparer plusieurs sels ; il suffit de mélanger le sel potassique de l'acide avec une dissolution de chlorure berbérinammonique, et le nouveau sel qui se précipite peut ensuite être purifié par des cristallisations dans l'eau pure.

Le *chlorure berbérinammonique*, *bbr*$Am\text{Gl} + 6\dot{\text{H}}$, s'obtient en saturant de l'acide chlorhydrique par de la berbérine, et évaporant ; pendant le refroidissement, il se dépose en petites aiguilles jaunes, un peu rougeâtres. Sur les 6 at. d'eau de cristallisation, 5 at. ou 8,65 p. 100 s'échappent à 100°, tandis que le sel devient plus rouge ; mais le dernier atome y persiste encore à 120°. Le sel sec reprend dans l'air humide l'eau qu'il a perdue, et redevient jaune. L'acide chlorhydrique produit, dans la dissolution aqueuse, un précipité de cristaux déliés.

Le *chlorure platinico-berbérinammonique*, *bbr*$Am\text{Gl} + Pt\text{Gl}^{2}$, se précipite, quand on mélange les dissolutions des deux sels, en flocons jaunes, faciles à laver, et qui ne renferment pas d'eau de combinaison.

Lorsqu'on l'abandonne à lui-même étant humide, il paraît éprouver une altération et prend une couleur sale.

La berbérine produit, avec presque tous les chlorures métalliques, des combinaisons peu solubles, dans lesquelles la berbérine, à l'état de berbérinammoniaque, se trouve combinée avec le sel métallique. Ces précipités sont jaunes, lorsque le métal ne leur communique pas une couleur particulière.

Le *sulfate berbérinammonique neutre* n'a pas été étudié. Le *bisulfate*, *bbr* $\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}\dddot{\text{S}}$, se dépose à la longue en aiguilles jaunes, anhydres, dans un mélange de chlorure berbérinammonique et d'acide sulfurique dilué.

Le *nitrate berbérinammonique*, *bbr* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$, s'obtient en précipitant le chlorure berbérinammonique par la quantité nécessaire de nitrate argentique et filtrant immédiatement. Quelques instants après il cristallise en petites aiguilles jaune-pâle, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, et se dépose de cette dissolution à l'état cristallisé.

Le *chlorate berbérinammonique*, *bbr* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cl}}$, s'obtient par double décomposition, au moyen du chlorure berbérinammonique et du chlorate potassique; il forme des flocons jaune-pâle, volumineux, qui sont tellement insolubles dans la liqueur saline, que l'eau de lavage qui traverse le filtre est incolore tant qu'elle entraîne de l'eau-mère. Il est soluble dans l'eau pure et dans l'alcool. Les cristaux qui se forment dans la dissolution alcoolique sont anhydres, mais légèrement verdâtres. Ce sel détone par le choc et sous l'influence de la chaleur.

Le *bichromate berbérinammonique*, *bbr* $\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{Cr}} + \dot{\text{H}}\dddot{\text{Cr}}$, s'obtient de la même manière au moyen du bichromate potassique, et forme un précipité jaune volumineux, qui est si peu soluble dans l'eau qu'on peut le laver sans perte. A l'état sec, il est une poudre pesante.

Lorsqu'on mélange la dissolution de chlorure berbérinammonique avec un sursulfure ammonique, l'on obtient un précipité brun-rouge, qui renferme du soufre, mais qui ne dégage pas d'hydrogène sulfuré quand on le traite par les acides. Il est un peu soluble dans l'eau, lui communique une couleur rouge foncé, et produit, avec l'acétate plombique, un précipité d'un beau rouge, qui a l'odeur du sulfhydrate éthylique. Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse de ce corps avec de l'acide chlorhydrique, elle prend une couleur plus pâle, et dépose plus tard des cristaux oranges, dont la dissolution produit un précipité rouge dans les sels plombiques. Ce corps renferme 16,83 p. 100 de soufre, et fond à 100° sans se décomposer.

Le corps jaune qui se forme par la distillation sèche de la berbérine

se produit aussi, et en quantité notable, dans la distillation du bichromate, qui le fournit en outre à l'état cristallisé. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool; la dissolution est rougeâtre et présente, par réflexion, des chatoiements verts; l'eau y produit un précipité jaune-blanchâtre, et l'acétate plombique, un précipité d'un jaune pur. La dissolution alcoolique réduit l'argent dans le nitrate argentique.

NICOTINE. — M. *Schlœsing* (1) a indiqué la méthode suivante comme la meilleure pour préparer la nicotine. On se procure un extrait aqueux de tabac, qu'on épuise ensuite avec de l'alcool, et l'on distille la dissolution alcoolique jusqu'à ce que le résidu ait la consistance d'un extrait mince. On mélange le résidu avec de l'hydrate potassique, et l'on agite le tout avec de l'éther, qui dissout la nicotine et quelques autres substances. Cela posé, on précipite la nicotine par de l'acide oxalique pulvérisé, on lave l'oxalate en l'agitant avec de l'éther, puis on le décompose par l'hydrate potassique, et l'on en extrait la nicotine au moyen de l'éther. Cette dissolution fournit, après la distillation de l'éther, de la nicotine colorée et contenant de l'eau, de l'éther et de l'ammoniaque. On introduit alors la nicotine dans un appareil distillatoire convenable, dans lequel on la chauffe à 140° en y faisant passer pendant douze heures un courant d'hydrogène sec, qui entraîne les corps étrangers; ensuite on élève la température à 180°, à laquelle la nicotine passe à la distillation à l'état pur et incolore. Deux livres de bon tabac du département du Lot ont donné 50 à 60 grammes de nicotine pure.

M. *Schlœsing* a analysé la nicotine et est arrivé à la même composition que M. *Melsens*. Voici les résultats de ses analyses :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	73,77	73,40	10	74,08
Hydrogène. .	8,62	8,99	14	8,64
Nitrogène. . .	17,11	17,11	2	17,28
	99,50	99,50		

$= C^{10}H^{14}N^2$; cette formule renferme 1 équivalent d'hydrogène de moins que celle de M. *Ortigosa* et de M. *Barral*, qui est $C^{10}H^{16}N^2$. Mais M. *Schlœsing* admet en outre que cette formule ne représente qu'un demi-atome de nicotine, et que cette dernière est réellement $C^{20}H^{28}N^4 = NH^3 + C^{20}H^{22}N^2$; ce qui suppose une copule d'une nature bien différente. Il a été conduit à cette formule par le sulfate, qui est parfaitement neutre et qui renferme deux fois plus de nicotine que n'en supposerait l'ancien poids atomique, et en outre parce que lorsqu'on mélange une dissolution d'un sel calcique ou barytique avec une quantité connue de nicotine, et

(1) Comptes rendus, XXI, 1846.

qu'on y fait passer un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que la nicotine soit entièrement dissoute, le poids du précipité de carbonate calcique ou barytique correspond à 2 fois $C^{10}H^{14}N^2$.

Ces données mériteraient d'être confirmées pour qu'on arrivât à la véritable explication ; mais elles perdent de leur importance par l'analyse du sel double avec le chlorure platinique, qui s'accorde parfaitement avec l'ancien poids atomique.

Les expériences de M. *Schlœsing* avaient pour but de déterminer la quantité de nicotine contenue dans le tabac français pour la comparer à celle que contient le tabac américain. Pour faire cette détermination, il épuise 10 grammes de tabac dans un appareil à déplacement avec de l'éther, dans lequel il a dissous au préalable du gaz ammoniac. Il chasse ensuite l'ammoniaque par l'ébullition de l'éther, et après l'évaporation de ce dernier, il neutralise la nicotine qui reste par de l'acide sulfurique dilué titré. Il calcule ensuite, d'après la quantité d'acide sulfurique employé, combien il y avait de nicotine en admettant le poids atomique 2025. M. *Schlœsing* a ajouté qu'il s'est assuré de l'exactitude de cette méthode : il a trouvé, 1° que l'éther extrait toute la nicotine ; 2° que, par l'ébullition de la dissolution éthérée, toute l'ammoniaque en est chassée sans entraîner de nicotine, et 3° que le tabac ne contient aucune substance soluble qui puisse concourir à saturer l'acide sulfurique, sauf la nicotine. Il cite comme une preuve de l'exactitude de cette méthode, que, par cette dernière, il a trouvé 7,96 p. 100 de nicotine dans le tabac du département du Lot, et qu'il en a obtenu 7,66 p. 100 en extrayant la nicotine et la pesant. Il croit que cette méthode peut aussi être employée pour déterminer la quantité d'autres bases contenues dans d'autres matières végétales.

Voici la quantité de nicotine qu'il a trouvée dans les différentes espèces de tabacs qu'il a examinées :

Département	du Lot.	7,96	Alsace. . . .	3,21
—	de Lot-et-Garonne.	7,34	Virginie. . .	6,87
—	du Nord.	6,58	Kentucky. . .	6,09
—	d'Ile-et-Vilaine. .	6,29	Maryland. . .	2,29
—	du Pas-de-Calais. .	4,94	Havane . . .	2,00

Dans le tabac à priser sec, il n'a trouvé que 2,04 p. 100 de nicotine. D'après ses expériences, le tabac à priser renferme un sel ammonique et de la nicotine, soit à l'état de sel, soit à l'état libre. Il croit que le tabac contient la nicotine sous la forme d'un sel.

ANILINE, PHOSPHATES. — M. *Nicholson* (1) a étudié les combinaisons de l'aniline avec les différentes modifications de l'acide phosphorique.

1° *Avec l'acide phosphorique. A. Phosphate anilinammonique*

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 213.

neutre, *an* $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{\bar{P}}} + \dot{\mathrm{\bar{H}}}$. Ce sel s'obtient en mélangeant de l'acide phosphorique concentré avec un excès d'aniline. Toute la masse se prend en bouillie cristalline.

On exprime l'eau et l'aniline en excès, puis on redissout le sel dans l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement en écailles nacrées, qui deviennent rosées au contact de l'air. A 100°, elles perdent de l'aniline et prennent une couleur plus foncée; elles sont très fusibles. B. le *sel acide*, *an* $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{\bar{P}}} + \dot{\mathrm{\bar{H}}}$, s'obtient en dissolvant le précédent dans de l'acide phosphorique dilué, contenant autant d'acide que le sel, et évaporant au bain-marie jusqu'à la cristallisation. Le sel se dépose, après quelques heures, en aiguilles soyeuses, qu'on lave avec de l'éther pour enlever l'eau-mère. A l'état sec, il est incolore; mais au contact de l'air, il devient facilement rose. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et très peu dans l'éther. La dissolution aqueuse dépose par l'évaporation le sel neutre.

2° *Avec l'acide* [b]*phosphorique* (acide pyrophosphorique). L'aniline se combine aussi avec cet acide, mais il est très difficile d'obtenir le sel neutre sans mélange de sel acide, tandis qu'on obtient ce dernier aisément à l'état de pureté au moyen d'un excès d'acide. Il cristallise en aiguilles blanches très solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool et l'éther. Il renferme 1 at. d'eau, comme le [c]phosphate, et devient facilement rose à l'air, surtout à l'état de dissolution.

3° *Avec l'acide* [a]*phosphorique* (acide métaphosphorique). Lorsqu'on mélange de l'acide phosphorique vitreux, réduit en poudre, avec une dissolution d'aniline dans l'alcool, on obtient le [a]phosphate, qui présente la forme gélatineuse ordinaire aux [a]phosphates. On enlève ensuite l'aniline en excès par des lavages avec de l'éther. Après la dessiccation à l'air, il forme une masse blanche, qui devient gluante et rosée à l'air. Il est anhydre et composé de *an* $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{\bar{P}}}$. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. On peut aussi l'obtenir en chauffant le [c]phosphate anilinammonique jusqu'à ce qu'il fonde, mais alors il est rose. Quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse, il passe à l'état de [c]phosphate. La dissolution aqueuse de [a]phosphate dissout le [a]phosphate argentique; mais, sous l'influence de l'ébullition, elle devient rouge et dépose ensuite de l'argent métallique.

BENZANILINAMIDE. — Dans le Rapport précédent, 316, j'ai mentionné la découverte de l'oxanilinamide et de la formananilinamide par M. *Gerhardt;* ce chimiste vient d'en découvrir une troisième, la *benzanilinamide*. Pour l'obtenir, on verse goutte à goutte du bi-acichloride benzoïque dans de l'aniline anhydre, en s'arrêtant un peu à chaque goutte. Le mélange s'échauffe, devient rouge, et se prend finalement en masse cristalline, qu'on lave d'abord avec de l'eau bouillante, qui dissout du chlorure anilinammo-

nique, puis avec une dissolution froide et très diluée de carbonate sodique, pour enlever l'acide benzoïque, qui aurait pu se former, et enfin on la dissout dans l'alcool bouillant, qui en dépose une partie par le refroidissement et le reste par l'évaporation. Les cristaux qu'on obtient ainsi sont colorés et doivent encore être soumis à la distillation pour en séparer la matière colorante. Les cristaux commencent par fondre, et passent ensuite à la distillation sous la forme d'un liquide oléagineux, qui cristallise dans le col de la cornue. Les dernières portions qui passent doivent être recueillies séparément, parce qu'elles contiennent une huile qui ne se fige pas par le refroidissement. Quand on redissout le produit de la distillation dans l'alcool bouillant, on obtient par le refroidissement des lames nacrées, incolores et insolubles dans l'eau. Ce corps est composé de $C^{26}H^{22}N^{2}O^{2}$ = *an* Ad + $C^{14}H^{10}O^{2}$, c'est-à-dire qu'il est une combinaison de la copule de l'aniline, $C^{12}H^{8}$, avec la benzamide, $NH^{2}C^{14}H^{10}O^{2}$.

1 atome de bi-acichloride benzoïque et 6 at. d'anilinammonique donnent naissance à 3 at. de chlorure anilinammonique et à 3 at. de benzanilinamide.

Aniline et surfluoride silicique. — MM. *Laurent* et *Delbos* (1) ont observé que l'aniline anhydre absorbe le surfluoride silicique gazeux et donne lieu à une masse solide, qui a le même aspect, qui renferme 5 at. d'aniline et 4 at. de surfluoride silicique, et qu'ils considèrent comme un mélange de fluorure anilinammonique et de l'anilinamide du surfluoride silicique. Ils n'ont toutefois point séparé ni pu examiner cette dernière à l'état isolé, parce que lorsqu'ils ont arrosé la masse sèche avec de l'alcool de 0,86 D, celui-ci dissolvait du fluorure anilinammonique, tandis que le résidu se combinait avec 3 at. d'eau pour former un autre corps d'une composition amidique, qui cristallise facilement dans l'alcool, et se laisse sublimer sans altération. Sous l'influence de l'hydrate potassique, il se scinde en fluor, aniline et acide silicique.

Aniline et chlorure cyanique. — M. *Laurent* (2) a trouvé que lorsqu'on fait réagir, sous l'eau, le chlorure cyanique solide sur l'aniline, il se forme du chlorure anilinammonique, qui se dissout dans l'eau, et un corps cristallisé qui ne se dissout pas. D'après l'analyse de M. *Laurent*, ce dernier paraît être une combinaison amidique, dont les éléments peuvent être groupés par la formule $Cy^{3}Cl + 2(NH^{2}C^{12}H^{8})$, ou bien $CyCl + 2($*an* $AdCy)$. Chauffé dans un appareil distillatoire, il perd un équivalent d'acide chlorhydrique, et laisse une combinaison dont on peut représenter la composition par $(NH^{2}C^{12}H^{8}Cy^{2}) + (NH^{2}C^{12}H^{6}Cy)$; peut-être aussi le dernier terme renferme-t-il de l'anilinimide = $NHC^{12}H^{8}Cy$.

(1) Comptes rendus, XXII, 697.
(2) Ibid., 695.

Si, au contraire, l'on traite la combinaison chlorée par de la potasse, elle échange l'équivalent de chlore contre 1 atome d'oxygène, et donne lieu à une combinaison qu'on peut représenter par 2 *an* Ad $+ Cy^3O$. Toutes ces formules n'ont naturellement pas d'autre mérite que de s'accorder avec les résultats numériques des analyses, en supposant toutefois que ceux-ci sont exacts; elles n'ont pas été calculées par M. *Laurent*.

ACIDE SULFANILINAMIDIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 317, il a été question d'un acide sulfurique copulé découvert par M. *Gerhardt*, et désigné par lui par *acide sulfanilique*. Il a publié (1) depuis lors de nouveaux détails sur cet acide.

Avant d'aborder la description de cette combinaison, je retracerai en peu de mots ce qui a été dit dans le Rapport précédent, p. 317, sur les acides amidiques, pour qu'on saisisse plus facilement la composition rationelle de cet acide.

L'acide sulfurique anhydre, en absorbant le gaz ammoniac sec, donne naissance à un sel soluble dans l'eau, qui a été décrit et analysé par M. *H. Rose*, et qu'il a appelé *sulfatammon* (sulfate ammoniacal); les résultats analytiques ont fait reconnaître de la manière la plus rigoureuse, qu'il est formé de 1 at. d'ammoniaque et de 1 at. d'acide sulfurique. Cependant ce sel ne donne pas les réactions ordinaires de l'acide sulfurique, et il se comporte en tous points comme un acide sulfurique copulé. Le développement qu'a pris depuis lors l'idée ou la notion d'acides amidiques, nous prouve, en effet, que c'est bien un acide de cette nature qui se forme dans cette réaction. Il est incontestable qu'il renferme de l'acide sulfurique copulé avec la sulfamide, $NH^2\ddot{S}$, et combiné avec de l'oxyde ammonique, qui peut être remplacé par de la baryte et de l'oxyde plombique, lorsqu'on le mélange avec ces sels; les nouveaux sels barytique et plombique sont solubles. Nous pouvons désigner ce nouvel acide par *acide sulfamidique;* à l'état hydraté il est composé de $\dot{H}\overset{\cdots}{S} + NH^2\ddot{S}$, conformément aux autres acides amidiques. La combinaison qui résulte de sa saturation avec de l'oxyde ammonique est $N\dot{H}^4\overset{\cdots}{S} + NH^2\ddot{S}$. Si nous faisons la somme des atomes des éléments qu'elle contient, nous trouvons qu'elle coïncide complétement avec 2 at. de $NH^3\overset{\cdots}{S}$, ce qui nous prouve de la manière la plus évidente que le résultat de l'analyse ne pouvait, en aucune façon, nous faire connaître la composition rationnelle, qui n'a pu être saisie que plus tard par l'analogie avec d'autres corps du même genre. Le carbonate ammoniacal correspondant n'est donc point $NH^3\ddot{C}$, mais bien $N\dot{H}^4\ddot{C} + NH^2\dot{C}$.

L'acide sulfanilique copulé, découvert par M. *Gerhardt*, est un acide sulfamidique dans lequel la sulfamide est copulée avec le même corps,

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 5.

$C^{12}H^{8}$, qui constitue la copule dans l'aniline, et de ce point de vue il acquiert un intérêt bien supérieur à celui que lui donnent les idées métaleptiques, à l'aide desquelles M. *Gerhardt* a établi sa composition.

Lorsqu'on expose le sulfate anilinammonique à une douce chaleur, dans une cornue, il abandonne, sur 2 at. de sel, 1 at. d'aniline et 1 at. d'eau, et laisse pour résidu l'acide sulfanilinamidique. Mais comme le sel ne fond pas, il n'est pas facile, dans cette opération, d'obtenir l'acide pur et incolore, à moins qu'on ne place l'appareil dans un bain convenable, et qu'on ne le maintienne pendant fort longtemps à la température exactement nécessaire pour accomplir la métamorphose. L'acide qui constitue le résidu est représenté par la formule $\dot{H}\dddot{S} + an\,Ad\ddot{S}$, dont la formule empirique est $C^{12}H^{14}N^{2}S^{2}O^{6}$.

On se procure l'acide plus aisément, en faisant réagir à une douce chaleur de l'acide sulfurique concentré sur l'oxanilinamide ou sur la formanilinamide, aussi longtemps qu'on aperçoit un dégagement de gaz. Il suffit d'employer la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour que la masse ait la consistance d'une bouillie épaisse et de placer le mélange sur un bain de sable chauffé modérément. Lorsque le dégagement de gaz s'est arrêté, on fait refroidir la masse sous une cloche, sous laquelle on met en même temps un vase plein d'eau, pour que l'acide puisse l'absorber et se diluer sans s'échauffer. Pendant ce temps, la masse se convertit en une bouillie cristalline, dont on fait ensuite égoutter l'acide sulfurique liquide; puis on lave les cristaux à l'eau froide. Après avoir été redissous dans l'eau bouillante, ils se déposent pendant le refroidissement en grandes lames rhomboïdales brillantes. Cet acide a une saveur mordicante, mais il est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Les cristaux ne renferment pas d'eau de cristallisation.

L'acide sulfanilinamidique est un acide très puissant, qui produit des sels neutres solubles dans l'eau; les acides plus puissants précipitent l'acide amidique de ces dissolutions, sous la forme de petits cristaux. Exposés à une forte chaleur, ces sels s'enflamment, et brûlent avec flamme et en répandant l'odeur de l'acide sulfureux. Un petit nombre d'entre eux seulement ont été examinés jusqu'à présent; leur composition est exprimée par la formule $\dot{R}\dddot{S} + an\,Ad\ddot{S}$.

Le *sel sodique* cristallise en grandes lames octogones qui renferment 1 at. d'eau de cristallisation. M. *Gerhardt* mentionne l'avoir obtenu une fois en prismes contenant 12 at. d'eau de cristallisation.

Le *sel ammonique* est très soluble, et cristallise aussi en lames minces et brillantes, mais elles ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Le *sel barytique* cristallise en prismes droits.

Le *sel cuivrique* cristallise en prismes courts, durs, brillants, d'une couleur verte si foncée qu'ils ont l'air noir. Ils renferment 4 at. d'eau,

qu'ils perdent à 100° ; le sel anhydre est jaune. La dissolution de ce sel dans l'eau est vert-pâle ; quand on l'évapore à l'aide de l'ébullition, le sel anhydre jaune se précipite.

Le *sel argentique* cristallise en écailles brillantes ; mais il est peu stable, l'argent se réduit facilement à l'état métallique.

M. *Hofmann* (1) a essayé de faire passer les vapeurs de l'acide cyanique hydraté dans l'aniline et a obtenu une combinaison cristallisée, la même qui se dépose dans un mélange de sulfate anilinammonique et de cyanate potassique, et dont la composition peut être exprimée par la formule *an* $\dot{A}m\dot{C}y + \dot{\bar{H}}$. Mais elle ne renferme plus ni aniline, ni acide cyanique ; la potasse n'en sépare point d'aniline et les acides point d'acide cyanique, ni des produits de métamorphoses de ce dernier. M. *Hofmann* l'a appelée *anilinharnstoff*, et la considère comme de l'oxyde urénique ammoniacal dans lequel l'ammoniaque est remplacée par de l'aniline. La composition se prête effectivement à l'envisager ainsi, car lorsqu'on ajoute la copule de l'aniline, $C^{12}H^{8}$, aux éléments de l'oxyde urénique ammoniacal, il en résulte une formule dans laquelle les éléments s'y trouvent dans les mêmes proportions que dans celle que nous avons donnée plus haut. Toutefois il n'est pas très naturel d'admettre que de l'ammoniaque copulée puisse se combiner en outre avec une nouvelle copule, à moins que ce corps ne soit plus une base ou bien qu'il ait donné lieu à une nouvelle copule différente de celle de l'oxyde urénique ammoniacal. Quel dommage qu'on n'ait pas essayé de faire réagir l'acide nitrique et l'acide oxalique sur ce nouveau corps !

M. *Hofmann* a trouvé en outre que l'aniline, sous l'influence du sulfide carbonique, dégage de l'acide sulfhydrique et se convertit en un corps cristallin écailleux, composé de $C^{13}H^{12}N^{2}S$. On obtient le même corps par la distillation sèche du rhodanure anilinammonique. Il n'est ni acide, ni basique. Lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose lentement ; le soufre est remplacé par l'oxygène de la potasse, le sulfure potassique se dissout dans la liqueur et cette dernière dépose de beaux cristaux aciculaires, composés de $C^{13}H^{12}N^{2}O$. Il est probable que la première de ces combinaisons est $\bar{N}\bar{H}^{2}\acute{C} + C^{12}H^{8}$ et que la seconde est $\bar{N}\bar{H}^{2}\dot{C} + C^{12}H^{8}$.

PICOLINE. — M. *Anderson* (2) a découvert dans le goudron de houille une nouvelle base qu'il a appelée *picoline*, de *pix*, goudron, et *oleum* huile. Lorsqu'on distille le goudron de houille dans le but d'en extraire un produit inaltérable à l'air, pour l'employer dans les arts, on obtient

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 265.
(2) Edinb. new Phil. Journ., XLI, 146 et 291.

une huile, qu'on agite avec de l'acide sulfurique pour fixer la naphtaline et quelques huiles basiques et pour en détruire d'autres. Dans cette opération l'huile purifiée se sépare du magma produit par l'acide sulfurique. C'est ce magma qui a été employé pour la préparation de la picoline. Après l'avoir mélangé avec de l'eau et filtré, on sature la dissolution avec l'eau ammoniacale non purifiée, qui se condense avec le goudron dans les usines de gaz d'éclairage. Pendant la saturation il ne se sépare point d'huile; mais lorsqu'on distille la liqueur, les bases huileuses passent à la distillation avec les premières portions d'eau et se rassemblent en une seule couche au fond du récipient. Soumise à une nouvelle distillation avec une petite quantité d'eau, cette couche produit en premier lieu de l'eau et très peu d'huile, plus tard de l'huile seule, qui se dissout presque entièrement dans l'eau qui l'a précédée, et enfin une partie du produit se rassemble à la surface et surnage sur l'eau dans le récipient. Il ne faut pas pousser la distillation jusqu'au bout, parce que l'huile qui passe en dernier lieu est neutre. Cela posé, on sursature fortement le produit avec de l'acide sulfurique, qui en change l'odeur, toutefois sans la faire disparaître; ensuite on distille la liqueur acide, qui dégage le pyrrhol de M. *Runge*, tandis que les autres bases sont retenues par l'acide sulfurique.

Lorsque ce corps a cessé de passer, on sursature le résidu dans la cornue par de l'hydrate potassique, on change le récipient et l'on continue la distillation; les bases oléagineuses accompagnent l'eau dans le récipient, et y sont en partie dissoutes, en partie séparées surnageant à la surface ou formant une couche au fond du récipient. Pour séparer entièrement les bases dissoutes, il suffit de dissoudre dans la liqueur quelques morceaux d'hydrate potassique, parce qu'elles sont insolubles dans de l'eau qui tient en dissolution une certaine quantité d'hydrate potassique. Les bases oléagineuses ainsi séparées retiennent de l'eau que l'on enlève en les faisant macérer sur des morceaux d'hydrate potassique fondu, puis on les soumet à une nouvelle distillation. La picoline passe la première à la distillation, ensuite vient un mélange d'aniline et de picoline, et enfin de la leucoline. Pour s'assurer du moment où l'aniline commence à se dégager, on fait tomber de temps en temps une goutte d'huile du col de la cornue dans un mélange d'hypochlorite calcique et d'eau. Tant qu'il ne s'y produit pas de coloration bleue on est sûr que la picoline passe seule, mais sitôt qu'on aperçoit du bleu, l'on ne peut douter de la présence de l'aniline et l'on change de récipient.

On remet ensuite le produit de la distillation une seconde fois en contact avec de l'hydrate potassique fondu, et enfin on le distille de nouveau en ne recueillant que le produit qui passe pendant que le point d'ébullition se maintient à 133°,33. Le produit est la picoline.

La picoline est un liquide incolore et très fluide. L'odeur en est âcre, pénétrante et jusqu'à un certain point aromatique ; mais lorsqu'elle est faible, elle a quelque chose de rancide et persiste opiniâtrement aux mains et dans les habits. Sa saveur est âcre et brûlante, et à l'état dilué d'une amertume très prononcée. Elle conserve sa fluidité à — 20° ; le point d'ébullition constant est 133°,33. Elle est inaltérable à l'air et se maintient parfaitement incolore en couche mince dans un grand flacon qu'on ouvre souvent. La pesanteur spécifique en est 0,955 à 10°. Elle se laisse mélanger avec l'eau en toutes proportions et fournit une dissolution incolore ; mais elle est insoluble dans de l'eau qui contient de la potasse ou des sels des alcalis fixes ; ces matières la précipitent de sa dissolution dans l'eau. Elle se dissout dans les alcools, dans l'éther, dans les huiles grasses et les essences ; elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi, mais elle ne produit pas de réaction sur la teinture de chou rouge. Elle fait naître d'épaisses fumées autour d'une baguette humectée avec de l'acide chlorhydrique, qu'on approche de sa surface. Elle ne coagule pas l'albumine.

D'après l'analyse de M. *Anderson* elle est composée de :

	At.	Centièmes.
Carbone.	12	77,453
Hydrogène.	14	7,506
Nitrogène.	2	15,041

$= NH^3 + C^{12}H^8$. Poids atomique 1163,86. Ces nombres s'accordent entièrement avec ceux de l'aniline, avec laquelle elle est par conséquent isomère ; mais elle en diffère par des caractères très bien marqués. La pesanteur spécifique de l'aniline est plus forte que celle de l'eau ; celle de la picoline est plus faible. Le point d'ébullition de l'aniline est à peu près de 50° plus élevé que celui de la picoline. L'aniline est très peu soluble dans l'eau froide, la picoline s'y dissout dans toutes les proportions ; l'aniline coagule l'albumine, tandis que la picoline ne jouit pas de cette propriété ; enfin la picoline ne produit aucune des réactions de couleur avec les hypochlorites, avec l'acide chlorhydrique sur un copeau de bois de pin, ni avec l'acide chromique, qui distinguent l'aniline. Mais, comme l'acide sulfurique dans lequel on dissout de l'essence de térébenthine modifie les propriétés et le point d'ébullition de l'essence sans en changer la composition, ainsi que nous le verrons plus bas, l'on peut se demander si par le traitement de l'huile de houille primitive, par l'acide sulfurique, il ne s'opère pas une modification analogue dans la copule de l'aniline, et si dans cette opération une grande partie de l'aniline ne se convertit pas en picoline.

Sels de picoline. — Les sels de picoline sont très amers, et cristal-

lisent généralement, mais moins facilement que ceux de l'aniline. Quelques uns sont déliquescents. Ils se conservent mieux à l'air que ceux de l'aniline et ne deviennent pas rouges comme ces derniers, mais bruns.

Le *chlorure picolinammonique*, *pic* AmGl est très soluble. La dissolution concentrée se prend en masse formée de cristaux prismatiques. Il est sublimable et se condense en cristaux prismatiques, déliquescents à l'air.

Le *sel double avec le chlorure platinique*, *pic* AmGl+PtGl^2, se précipite immédiatement quand on mélange des dissolutions concentrées, et cristallise à la longue dans les dissolutions diluées des deux sels simples. Pour éviter un excès de picoline, on le dissout dans une dissolution de chlorure platinique chaude et acide et l'on obtient par le refroidissement des aiguilles jaunes qui atteignent la longueur d'un pouce, lors même qu'on opère sur de faibles quantités. Il se dissout dans 4 parties d'eau bouillante et aussi un peu dans l'alcool. Il renferme 32,959 pour 100 de platine.

Le *chlorure mercurique picolinammoniacal*, HgGl + *pic* Ak, se précipite en masse caillebottée, lorsqu'on mélange du chlorure mercurique concentré avec de la picoline ; dans une dissolution étendue il se dépose peu à peu en aiguilles soyeuses groupées en étoiles. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'eau chaude. L'alcool bouillant en dissout une forte proportion, qui se dépose, suivant la rapidité du refroidissement, en prismes ou en cristaux plumacés. Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau il dégage de la picoline et donne lieu à un précipité blanc pulvérulent. Le sel sec perd aussi de la picoline sous l'influence de la chaleur.

Le *chlorure mercurico-picolinammonique*, *pic* AmGl+HgGl, s'obtient en saturant le sel précédent par de l'acide chlorhydrique, mais il n'a pas été examiné d'une manière plus approfondie.

Le *sulfate picolinammonique*, *pic* Am$\dddot{\text{S}}$, est un sel déliquescent qu'on peut cependant obtenir à l'état cristallisé, si, pendant la concentration, on l'empêche de devenir acide, en ajoutant de temps à autre un peu de picoline. Quand la liqueur a acquis la consistance d'une huile épaisse, elle se fige pendant le refroidissement et offre ensuite une masse transparente formée de cristaux lamelleux. Ces cristaux tombent en déliquescence à l'air et ne tardent pas à brunir. Ils sont solubles dans l'alcool, mais la dissolution saturée sous l'influence de la chaleur ne dépose pas de cristaux. Ils sont insolubles dans l'éther. Par l'évaporation et la dessiccation à 100°, ce sel se convertit en sel acide, *pic* Am $\dddot{\text{S}}^2$+2$\dot{\text{H}}$; ces deux atomes d'eau correspondent à 9,42 pour 100.

Le *nitrate picolinammonique*, *pic* $\dot{\text{A}}$m$\ddot{\ddot{\text{N}}}$, présente, après la dessiccation, une masse blanche, cristalline et sublimable.

L'*oxalate picolinammonique*, *pic* $\dot{\text{A}}$m$\dddot{\text{G}}$, s'obtient en sursaturant

l'acide oxalique par de la picoline et évaporant la liqueur sur de la chaux vive dans un exsiccateur. Il cristallise dans une dissolution très concentrée en prismes étoilés et l'eau-mère se prend ensuite en masse cristalline. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre. A 100° il abandonne une quantité considérable de picoline et se résout en un liquide visqueux qui dépose peu à peu des cristaux aciculaires.

La picoline absorbe le chlore gazeux et dépose, en commençant, des cristaux incolores, qui paraissent être du chlorure picolinammonique, mais la masse ne tarde pas à s'épaissir et à brunir, et prend, en se solidifiant, l'aspect d'une résine. Si l'on continue à faire réagir le chlore sous l'eau, sur cette masse et si l'on distille ensuite le liquide, on obtient avec les vapeurs d'eau un corps cristallisé, qui continue à sublimer lorsqu'il ne se dégage plus d'eau.

Quand on mélange la picoline avec un excès d'eau saturée de brome, elle donne naissance à un précipité rougeâtre abondant, qui, après quelques heures, se réunit et forme une huile rougeâtre, sans propriétés basiques, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La picoline se dissout dans l'acide nitrique de 1,5 D., sans le colorer; sous l'influence de la chaleur la dissolution dégage de l'oxyde nitrique ou de l'acide nitreux, mais lentement. Lorsqu'après l'action prolongée de la chaleur on concentre la liqueur, elle dépose de grandes lames rhomboïdales. Ce corps est un sel de picoline dont l'acide est encore inconnu. La potasse en dégage de la picoline et la dissolution devient rouge, mais elle ne dépose pas de nitropicrate potassique par l'évaporation.

TIALDINE. — M. *Liebig* (1) a découvert une nouvelle base sulfurée qu'il a décrite de concert avec M. *Wœhler*. Ils l'ont appelée *tialdine*, de θεῖον, soufre, et d'aldéhyde, qui sont les matières employées pour la préparer.

Voici sa préparation : On dissout dans douze à seize fois son poids d'eau, de l'aldéhyde ammoniacal, privé préalablement de l'éther et de l'alcool qui servent à le préparer, et, pour chaque once de la dissolution, on ajoute 10 à 15 gouttes d'ammoniaque caustique. On fait ensuite passer dans la liqueur un courant lent d'hydrogène sulfuré, qui en est absorbé. Au bout de quelque temps, une demi-heure environ, la liqueur se trouble et dépose des cristaux blancs, qui ont une grande analogie avec ceux du camphre. Ces cristaux sont la tialdine. Après quatre ou cinq heures, la formation de ces cristaux s'arrête et la liqueur redevient claire.

On recueille alors les cristaux sur un filtre, où on les lave avec de l'eau pour enlever le sulfure ammonique de l'eau-mère, qui y reste adhérente, puis on les exprime dans du papier joseph, parce que ce corps est telle-

(1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, p. 1.

ment volatil, qu'on en perdrait trop en le desséchant avec le secours de la chaleur.

Pour obtenir des cristaux mieux déterminés on les redissout dans l'éther, puis on ajoute un peu d'alcool, environ 1/3 du volume de l'éther, pour rendre l'évaporation moins rapide, et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée dans un vase long et légèrement couvert. La tialdine cristallise peu à peu en très grandes tables rhomboïdales régulières et incolores. Quand l'évaporation est assez avancée pour que la surface de la dissolution soit arrivée au niveau des cristaux, on décante l'eau-mère et l'on fait égoutter ces derniers sur plusieurs doubles de papier joseph, pour enlever l'alcool et l'éther.

L'eau-mère produit encore quelques cristaux un peu jaunâtres, dont la dernière eau-mère renferme un peu de sulfure ammonique.

Il arrive quelquefois, dans la préparation de la tialdine, qu'au lieu de cristaux on obtienne une huile pesante, incolore et fétide. Les circonstances qui donnent lieu à ce résultat n'ont pas été déterminées. On décante alors le liquide, on mélange l'huile avec la moitié de son volume d'éther, qui la dissout immédiatement, on introduit la dissolution dans un flacon dans lequel on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, puis on bouche le flacon et l'on agite le tout, qui se prend en bouillie composée de petits cristaux de chlorure tialdinammonique. On recueille ensuite le sel sur un filtre et on le lave avec de l'éther pour enlever un corps huileux. Pour en extraire la tialdine, on l'humecte, dans un vase convenable, avec de l'ammoniaque caustique, qui le décompose, et l'on sépare la tialdine de la liqueur, au moyen d'éther tiède qui la fournit à l'état cristallisé, par le procédé indiqué plus haut.

Les cristaux de la tialdine sont incolores et brillants, très réfringents, et ressemblent, quant à la forme, à ceux du gypse natif. Ils ont une odeur aromatique particulière, qui à la longue devient désagréable. Il n'a pas été fait mention de leur saveur. Ils fondent facilement; le point de solidification est 42°; le liquide qui résulte de leur fusion se prend en masse cristalline par le refroidissement. La tialdine est volatile et s'évapore peu à peu à l'air, sans laisser de résidu. Un cristal exposé dans le voisinage d'un flacon d'acide chlorhydrique mal bouché, ne tarde pas à se recouvrir d'un duvet de cristaux déliés de chlorure tialdinammonique. En présence de l'eau elle passe à la distillation avec les vapeurs de cette dernière, mais à l'état isolé elle éprouve une altération ; une portion distille sous la forme d'une huile qui ne se fige que longtemps après. Le résidu dans la cornue est une masse brune, sirupeuse, qui renferme une plus grande proportion de soufre. Ces deux produits n'ont pas été examinés. La tialdine est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. La tialdine pulvérisée qu'on place sous une cloche avec un

vase contenant de l'éther, en absorbe les vapeurs et produit une dissolution. Ces dissolutions n'ont pas de réaction alcaline.

D'après les analyses de M. *Liebig*, la tialdine est composée de :

	At.	Centièmes.
Carbone.	12	44,151
Hydrogène.	26	7,946
Nitrogène.	2	8,574
Soufre.	4	39,329

Poids atomique $= 2041{,}74$. Formule, $\overline{N}H^3 + 2C^6H^{10}S^2 = tld$ Ak. 3 at. d'aldéhyde ammoniacal et 6 at. d'hydrogène sulfuré donnent naissance à 1 at. de tialdine, 2 at. de sulfure ammonique et 6 at. d'eau, sans mettre du soufre en liberté.

Cette base offre un exemple remarquable d'ammoniaque copulée avec un sulfure, et, qui plus est, ce sulfure se retrouve dans l'essence d'ail ; il est le bisulfure allylique. Cette base est en outre digne d'intérêt en ce que nous possédions déjà auparavant une base analogue, la thiosinamine, qui est composée d'ammoniaque copulée avec du rhodanure allylique. Cette manière de l'envisager a échappé à M. *Liebig*, qui, en revanche, a émis la supposition que le sulfure ammonique pourrait bien être l'élément alcalin de la tialdine.

La tialdine produit avec les acides des sels solubles et cristallisables. Leur saveur n'a pas été mentionnée. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool, surtout dans l'alcool chaud, mais ils sont insolubles dans l'éther. Deux de ces sels ont été examinés.

Le *chlorure tialdinammonique*, *tld* Am$\overline{Cl}$, s'obtient aisément en combinant la base directement avec de l'acide chlorhydrique dilué. Si, dans la préparation, on emploie de la tialdine qui n'ait pas cristallisé dans la dissolution éthérée, on obtient une dissolution trouble et fétide dont on peut enlever la matière fétide au moyen de l'éther. La dissolution devient claire au bout de quelque temps. Après l'évaporation, le sel cristallise en grands prismes transparents, incolores et brillants, qui acquièrent souvent un pouce de longueur. Il est très soluble dans l'eau froide, un peu moins dans l'alcool froid, se dissout en plus grande proportion dans ces véhicules chauds et y cristallise pendant le refroidissement. Quand on le chauffe dans une cornue, il se décompose sans fondre ; on obtient un sublimé de chlorure ammonique et la copule donne naissance à un produit gazeux, fétide, inflammable, qui brûle avec une flamme claire et fuligineuse, mais qui n'a pas été étudié. Le sel double avec le chlorure platinique n'a pas non plus été préparé.

Le *nitrate tialdinammonique*, *tld* $\dot{A}m\,\dddot{\overline{N}}$, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide nitrique dilué, ou bien en agitant la dissolution éthérée

de la base avec de l'acide nitrique concentré, et lavant avec de l'éther la bouillie cristalline qui se forme. On redissout ensuite dans l'eau, on évapore convenablement, et l'on obtient par le refroidissement des aiguilles blanches déliées. Ce sel est un peu plus soluble que le précédent, et cristallise aussi dans sa dissolution alcoolique. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Sous l'influence de la chaleur, il fond et se décompose.

Lorsqu'on fait macérer la tialdine dans une dissolution de sulfhydrate ammonique, elle entre en combinaison avec une partie de ce dernier, et donne lieu à une huile analogue à celle qui se produit quelquefois dans sa préparation. Ce corps huileux paraît être une combinaison de tialdine avec du sulfure ammonique, dont on peut la séparer comme nous l'avons dit plus haut à l'égard de l'huile.

D'après les essais qui ont été faits, il paraît que la tialdine peut se combiner avec le chlorure mercurique, le nitrate argentique et le chlorure platinique; mais ces combinaisons, qui sont des précipités, ont peu de stabilité, et le sulfure de la copule ne tarde pas à se combiner avec le métal.

Métamorphoses de la tialdine. — Lorsqu'on chauffe la tialdine ou ses sels avec une dissolution neutre de nitrate argentique, il se forme du sulfure argentique et un corps gazeux, qui s'échappe en répandant l'odeur de l'aldéhyde, dont il possède en outre les autres propriétés; on sait, en effet, qu'à 22° l'aldéhyde est gazeux.

La tialdine produit dans une dissolution de cyanure mercurique un précipité blanc, qui est probablement une combinaison de ce sel avec la tialdinammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir le mélange dans une cornue, il se forme du sulfure mercurique noir, tandis qu'au-dessus de la liqueur et dans le col de la cornue, il se dépose de petites aiguilles cristallines, très volatiles, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool et dans l'éther. Cette combinaison paraît être de la tialdine, dans laquelle le soufre serait remplacé par du cyanogène (contenant du cyanure allylique), mais elle n'a pas été examinée d'une manière plus approfondie.

L'on n'a pas cherché à remplacer le soufre par de l'oxygène, en traitant la tialdine par de l'oxyde mercurique ou plombique, ni à lui substituer du chlore en la traitant par le chlorure plombique ou mercurique.

Soumise à la distillation sèche avec de l'hydrate potassique, la tialdine produit de la leucoline, qui distille, et du sulfure potassique comme résidu.

SÉLÉNALDINE. — M. *Woehler* a découvert une base du même genre, dans laquelle le sélénium occupe la place du soufre dans la tialdine. Elle a été décrite, comme la précédente par MM. *Woehler* et *Liebig*. Pour la préparer, on introduit dans un flacon, muni des tubes convenables pour un dégagement de gaz, du séléniure ferreux, FeSe, que l'on recouvre d'eau, et l'on y fait passer un courant de gaz hydrogène, de manière à

chasser de l'appareil tout l'air atmosphérique. Cela posé, on y verse de l'acide sulfurique, et l'on recueille l'hydrogène sélénié, qui se dégage, dans une dissolution d'aldéhyde ammoniacal de force moyenne et contenue dans un vase disposé de manière à ne pas laisser échapper dans l'air le gaz qui s'en dégage, mais à le faire passer auparavant sur de l'hydrate potassique pour absorber l'hydrogène sélénié, qui est vénéneux. Il se manifeste bientôt un trouble dans la dissolution, qui ne tarde pas à déposer des cristaux de sélénaldine. Dès qu'il ne s'en forme plus, on fait passer de nouveau de l'hydrogène dans l'appareil pour chasser l'hydrogène sélénié. On détache ensuite le flacon qui amenait l'hydrogène sélénié et le tube à potasse, et l'on fait passer à plusieurs reprises dans le flacon, où se trouve la sélénaldine, de l'eau bouillie et refroidie jusqu'à ce que le séléniure ammonique soit complétement entraîné, car sans cela il s'y formerait, au contact de l'air, un trouble rouge de sélénium mis en liberté. Après avoir lavé de cette manière la sélénaldine, on la recueille sur un filtre, on la laisse égoutter, on l'exprime et on la sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique.

La sélénaldine, telle qu'elle se dépose dans la liqueur, forme de petits cristaux incolores, qui sont probablement isomorphes avec ceux de la tialdine. Elle jaunit immédiatement au contact de l'air. Elle a une odeur faible et désagréable. Elle est un peu soluble dans l'eau, de sorte qu'il ne faut pas trop prolonger les lavages ; la dissolution se trouble au contact de l'air, et dépose un corps orange. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; mais ces dissolutions se décomposent à l'air comme la précédente.

La sélénaldine n'a pas été analysée, ce qui aurait été probablement une peine inutile, à cause de la facilité avec laquelle elle s'altère ; mais l'on peut prévoir qu'elle est composée de 1 équivalent d'ammoniaque, copulé avec 2 at. de biséléniure allylique.

La sélénaldine a si peu de stabilité que toute son histoire se borne presque à celle de ses métamorphoses. Elle se combine aisément avec l'acide chlorhydrique, et se précipite à l'état cristallin lorsqu'on mélange cette dissolution avec de la potasse, mais la dissolution ne supporte pas l'évaporation sans donner lieu au corps orange mentionné plus haut.

Quand on évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique une dissolution de sélénaldine dans l'éther ou dans l'alcool, on obtient le corps orange pour résidu, et l'acide sulfurique contient ensuite de l'ammoniaque. Ce corps se forme aussi lorsqu'on chauffe la sélénaldine seule, et lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau.

Ce corps orange est amorphe, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; il fond quand on le chauffe sous l'eau et forme une masse jaune-

rouge, qui reste molle longtemps après le refroidissement. A la distillation sèche, il se carbonise et dégage une huile séléniée qui empeste.

L'on n'a pas réussi à préparer la telluraldine.

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES. — SUCRE. — M. *Soubeiran* (1) a fait quelques expériences comparatives entre le sucre de fruit et le sucre de raisin (Rapport 1843, p. 217). Ces expériences prouvent que le sucre de fruit est une modification amorphe du sucre de raisin, qui se dessèche sans cristalliser et sans changer de nature. Toutefois, si on le laisse très longtemps, quelques mois, par exemple, dans un sirop très concentré, il finit par cristalliser comme le sucre de raisin, dont il partage dès lors toutes les propriétés, ce dont on peut le mieux se rendre compte par l'action différente que ces deux espèces de sucre exercent sur la lumière polarisée, que M. *Mitscherlich* a signalée, et qui actuellement est généralement connue.

M. *Soubeiran* a montré qu'ils renferment l'un et l'autre $C^{24}H^{48}O^{24}$; mais que le sucre de raisin s'empare, en cristallisant, de 4 at. d'eau de cristallisation, de sorte qu'il paraît être $C^{24}H^{56}O^{28}$ (le sucre de raisin qui cristallise dans l'alcool concentré ne renferme pas cette eau). Il a analysé les combinaisons que forment ces deux espèces de sucres avec l'oxyde plombique, la chaux, la baryte et le chlorure sodique, et a trouvé que les deux modifications donnent lieu à des combinaisons qui ont la même composition.

Les *combinaisons plombiques* ont été obtenues en mélangeant 20 gr. de sucre, 400 gr. d'eau, 35 p. d'acétate plombique cristallisé et 25 p. d'ammoniaque caustique. Quel que soit l'ordre dans lequel on fasse le mélange, qu'on verse l'ammoniaque dans le sucre et qu'on ajoute ensuite goutte à goutte le sel plombique, ou bien qu'on ajoute le sucre au mélange d'acétate plombique et d'ammoniaque, le résultat reste toujours identique; la combinaison anhydre renferme constamment 74 à 75 p. 100 d'oxyde plombique. En se fondant sur ce résultat, M. *Soubeiran* rejette comme erronées les expériences de M. *Péligot* (Rapport 1839, p. 431, d. s.), qui ont fourni à ce dernier 66,4 p. 100 d'oxyde plombique, de sorte que toutes les spéculations de M. *Péligot* sur la composition du sucre de raisin tombent d'elles-mêmes. M. *Soubeiran* a analysé les combinaisons plombiques des deux espèces de sucres, et les a trouvées composées l'une et l'autre de $8\dot{P}b + C^{24}H^{48}O^{24}$; le sucre de fruit, après en avoir été séparé par l'hydrogène sulfuré, avait conservé ses propriétés particulières. Il a trouvé d'une manière générale qu'aucune base, pas même la potasse, n'a le pouvoir de le convertir en sucre de raisin en se combinant avec lui.

La *combinaison calcique* est plus difficile à préparer, parce que le sucre

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 327.

de raisin est modifié trop aisément par la chaux. M. *Soubeiran* agitait le sucre froid avec du lait de chaux, filtrait immédiatement, et rajoutait ne dissolution de sucre pour saturer l'excès de chaux dissous. Après cela, il précipitait la combinaison calcique par l'alcool, qui retenait le sucre en excès, et il lavait le précipité avec de l'alcool. Les combinaisons calciques des deux espèces de sucre correspondaient à la formule $4\dot{C}a + C^{24}H^{48}O^{24}$; toutefois, après une dessiccation d'une couple de jours dans le vide, les combinaisons renfermaient 4 at. d'eau, après une dessiccation plus prolongée, elles donnaient des résultats variables, dus, ainsi qu'on s'en est assuré, à ce qu'elles perdaient des quantités inégales d'eau de cristallisation; mais en poussant la dessiccation dans le vide jusqu'à ce qu'elles ne perdissent plus de leur poids, elles ont conduit toutes deux à la formule indiquée ci-dessus.

Les *combinaisons barytiques*, préparées de la même manière, retenaient l'eau de cristallisation plus opiniâtrément et ne cessaient de perdre de leur poids, par la dessiccation dans le vide, qu'au bout de trois mois. Leur composition est représentée par la formule $3\dot{B}a + C^{24}H^{48}O^{24}$.

La *combinaison de chlorure sodique* avec le sucre de fruit ne cristallisait qu'au bout d'un laps de temps très considérable; mais les cristaux ne reproduisaient plus ensuite du sucre de fruit; ce dernier avait passé à l'état de sucre de raisin.

Le sel, séché dans le vide, était composé de $Na\text{-}Cl + C^{24}H^{48}O^{24} + \dot{H}$. Séché à 130°, ou dans le vide pendant plus longtemps, il devient anhydre.

Ces expériences ont un grand intérêt à cause du jour qu'elles jettent sur le poids atomique du sucre, qui avait été rendu si obscur et douteux par les expériences de M. *Péligot*, que nous avons citées plus haut.

Si l'on admet, avec M. *Soubeiran*, que l'atome de sucre est $C^{24}H^{48}O^{24}$, et qu'il se combine avec 8, 4 et 3 atomes de base, l'on pourrait presque aussi bien admettre que l'atome de l'acide sulfurique est S^4O^{12} et qu'il se combine avec 4, 3 et 2 atomes de potasse. Le point capital est que les nombres relatifs soient exacts. Si dans cette hypothèse on passe à la discussion des faits, les opinions peuvent être partagées et sont subordonnées à la différente manière d'envisager et d'interpréter les faits. Pour ma part, les faits que je viens de rapporter me prouvent évidemment que l'atome du sucre de fruit et du sucre de raisin est $C^6H^{12}O^6$ et que si nous désignons $C^6H^{12}O^6$ par Y, le sucre de raisin cristallisé dans l'eau est $\dot{H} + Y$, la combinaison calcique $= \dot{C}a + Y$, la combinaison barytique $= 2\dot{B}aY + \dot{B}aY^2$, la combinaison plombique $= \dot{P}b^2Y$ et la combinaison avec le chlorure sodique $= Na\text{-}Cl + 4Y$. De ce point de vue les nombreux atomes de base disparaissent et nous rentrons dans des proportions de combinaisons ordinaires.

Nous savons par les recherches de M. *Mitscherlich* que la première modification que le ferment fait subir au sucre de canne, $C^6H^{10}O^5$, est de le

convertir en sucre de fruit, $C^6H^{12}O^6$, et qu'ensuite ce dernier se scinde en alcool et acide carbonique. M. *Dubrunfault* (1) a annoncé que lorsqu'on chauffe à 55° un mélange de ferment et de sucre dissous, le sucre de canne se convertit en sucre de fruit, sans que ce dernier entre ensuite en fermentation, et que le même ferment est encore apte à transformer d'autre sucre de canne en sucre de fruit ; il a perdu la faculté de déterminer la fermentation alcoolique, mais il conserve la propriété d'exciter la fermentation lactique. Si cette observation est exacte, elle est extrêmement remarquable.

ESSAI DU SUCRE. — M. *Péligot* (2) a indiqué un moyen de reconnaître si le sucre de canne est falsifié avec du sucre de fruit ou du sucre de raisin ; fraude qui paraît avoir été signalée. Ces deux dernières espèces de sucre ne se trouvent pas dans le sucre de la canne à sucre ni dans celui de betteraves.

Cet essai repose sur la propriété que possède la combinaison calcique du sucre de fruit et du sucre de raisin, de se convertir sous l'influence de l'ébullition en glucate et apoglucate calcique, dans lesquels la chaux est neutralisée ; il ne reste ensuite que la combinaison calcique du sucre de canne, qui est inaltérée, et dont on peut déterminer la chaux au moyen d'un acide sulfurique titré. On broie 1 partie de sucre avec 1 partie d'hydrate calcique et 7 $\frac{1}{2}$ parties d'eau, au bout de dix minutes on filtre et l'on détermine le volume de la dissolution. On prend un volume connu de cette liqueur, on l'étend de 30 parties d'eau, on la colore avec un peu de teinture de tournesol, puis on la soumet à l'acide sulfurique titré. Cela posé, on prend un second volume de la liqueur, égal au premier, on le chauffe au bain-marie et on le maintient quelques minutes à 100°, puis on l'essaye comme plus haut avec l'acide sulfurique. La chaux qui dans cette seconde épreuve reste à neutraliser est due au sucre de canne ; M. *Péligot* représente la composition de cette combinaison par $3\dot{C}a+2C^{12}H^{22}O^{11}$. La quantité d'acide employé fait connaître celle de la combinaison qui était contenue dans la dissolution, et de là on peut calculer la quantité de sucre de canne contenue dans la matière à essayer. Cet essai n'a quelque importance qu'autant que cette fraude existe et se présente très fréquemment.

COMBINAISON DE SUCRE ET D'ACIDE NITRIQUE. — Les expériences sur la réaction d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant sur la lignine, dont il sera question plus bas, ont engagé M. *L. Svanberg* (3) à examiner comment le sucre de canne se comporterait sous l'influence des mêmes agents. En broyant le sucre avec de l'acide nitrique fumant mélangé

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 102.
(2) Comptes rendus, XXII, 936.
(3) Œfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., IV, 54.

avec un volume d'acide sulfurique concentré, égal au sien, le sucre se dissout ; et lorsque l'on verse la liqueur goutte à goutte dans l'eau, de manière à éviter une élévation de température trop considérable, il se précipite sous la forme d'une gelée, insoluble dans l'eau, et qui, après avoir enlevé les acides par des lavages, se dessèche lentement et forme une masse translucide, à cassure vitreuse. Jusqu'à ce que la dessiccation soit complète, il se dégage une faible odeur d'acide nitreux. Ce corps n'a aucune ressemblance avec la xyloïdine de *M. Braconnot.* Le sucre a augmenté de poids ; lorsqu'on allume la masse sèche en un point, elle ne brûle pas instantanément, mais elle fuse peu à peu en produisant une espèce de déflagration.

CRISTALLISATION DU SUCRE DE MANNE.—M. *L.-L. Bonaparte* a observé que le sucre de manne purifié au moyen de l'alcool produit ensuite, en cristallisant dans l'eau, des cristaux incolores plus grands et plus réguliers. M. *Ruspini* (1) a dès lors essayé d'utiliser la méthode suivante pour la cristallisation en grand du sucre de manne.

Il dissout 6 livres de manne dans 3 livres d'eau, bien mélangées avec du blanc d'œuf, porte à l'ébullition et filtre à travers une chausse de laine. La masse qui se fige pendant le refroidissement est d'un brun clair. Il la délaye de manière à en faire une bouillie de la consistance du miel, puis il l'exprime pour en faire sortir l'eau-mère brune. Il délaye ensuite le tourteau dans son poids d'eau froide et l'exprime de nouveau. Cela posé, il dissout le résidu dans une quantité convenable d'eau bouillante, ajoute du charbon animal pour enlever la couleur, filtre le liquide bouillant et l'évapore ensuite jusqu'à pellicule. Par le refroidissement lent, le résidu dépose des prismes droits parfaitement incolores et transparents.

L'eau-mère fournit, après une nouvelle évaporation, du sucre de manne coloré, qu'on purifie par le même procédé.

M. *Ruspini* s'est assuré que le sucre de manne, purifié de cette manière, possède la même puissance laxative que la manne brute ; mais ni plus ni moins.

M. *Dalpiaz*, qui a répété le procédé de purification de M. *Ruspini*, a constaté qu'il réussit très bien.

SUCRE DE MANNE DANS LE CHIENDENT. — M. *Vœlcker* (2) a trouvé que la matière cristalline aciculaire, qui se dépose quelquefois en quantité considérable dans l'extrait de chiendent, est du sucre de manne. Il a constaté qu'elle lui est identique non seulement par ses propriétés chimiques, mais aussi en ce qu'elle possède la même composition.

AMIDON.—M. *Krocker* (3) a essayé de déterminer la quantité d'amidon que contiennent les céréales et les pommes de terre. Il s'est assuré qu'elles

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 116.
(2) Ann. der Chim. und Pharm., LIX, 380.
(3) Ibid., LXVIII, 212.

ne renferment pas de sucre, ainsi que M. ***Mitscherlich*** l'avait signalé, et que ce que l'on avait obtenu dans les analyses était du sucre de raisin, qui avait été engendré aux dépens de l'amidon pendant les opérations analytiques. Lorsqu'on extrait de la farine de froment (qui produit le plus de sucre) avec de l'eau de chaux, et qu'après avoir saturé la chaux en excès par de l'acide carbonique, on porte à l'ébullition, pour coaguler l'albumine, et qu'on filtre, on obtient dans le résidu de la gomme sans trace de sucre.

Dans la masse réduite en poudre fine, il convertit l'amidon en sucre de raisin en la faisant digérer dans une petite quantité d'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce qu'une goutte, prise pour essai, ne soit plus colorée par l'iode ; après cela il rapproche la liqueur par l'évaporation, précipite l'acide sulfurique en excès, par du tartrate potassique neutre, dont il ajoute un peu plus qu'il n'est nécessaire, puis il fait fermenter le tout avec du ferment très frais dans l'appareil de MM. ***Will*** et ***Frésénius*** (Rapport 1844, p. 139), pour le dosage de l'acide carbonique. Lorsque la fermentation est terminée, la perte de poids de l'appareil fait connaître la quantité d'acide carbonique produit, au moyen de laquelle on peut calculer celle de l'amidon. Mais comme le ferment dégage aussi de l'acide carbonique, il faut chaque fois déterminer, par une expérience spéciale, la quantité d'acide carbonique que produit un poids de ferment égal à celui employé à la fermentation, puis on la retranche de celle qu'on avait obtenue. Je donnerai ici quelques uns de ses résultats numériques, et je renvoie pour les autres au mémoire original :

CÉRÉALES.	AMIDON.		MATIÈRES NITROGÉNÉES.
	1.	2.	
Farine de froment	65,21	66,16	19,16
Farine de seigle	61,26	60,56	11,94
Avoine	37,93	36,90	18,00
Orge	38,62	37,99	17,81
Farine d'orge	64,63	64,18	—
Sarrasin	43,80	44,45	9,96
Farine de sarrasin	65,05	—	6,89
Maïs	65,88	66,80	14,68
Farine de maïs	77,74	—	13,66
Riz	85,78	86,63	7,40
Haricots	37,71	37,79	28,54
Pois	38,81	38,70	28,22
POMMES DE TERRE.			
Bleues, cultivées à Giessen	23,20	22,80	2,37
Blanches	18,14	17,98	2,49
Blanches	16,48	16,09	—

La différence que présentent les pommes de terre est due à la différente quantité d'eau qu'elles contiennent, et qui est en raison inverse de l'amidon qu'elles renferment.

Les matières nitrogénées ont été calculées d'après les déterminations de nitrogène par M. *Horsford* (voyez p. 164).

INULINE. — M. *Woskresensky* (1) a analysé l'inuline. Les analyses de cette matière amylacée ont fourni, comme l'on sait, des résultats si variables, que l'on est encore dans l'incertitude à l'égard de sa véritable composition. Il l'a préparée au moyen de la racine de chicorée, qu'il a fait bouillir quelques instants dans l'eau ; la liqueur ayant été filtrée, précipitée par l'acétate plombique pour séparer les matières étrangères, et filtrée de nouveau, a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb, filtrée et évaporée jusqu'à pellicule. L'inuline pulvérulente qui s'est déposée pendant le refroidissement a été redissoute dans un peu d'eau, et précipitée de cette dissolution par l'alcool, qui la sépare à l'état d'une poudre fine, blanche, analogue à l'amidon, et qui a été séchée à 120° et analysée. Voici les résultats des analyses :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. .	52,373	52,159	24	52,409
Hydrogène. .	6,886	6,849	38	6,893
Oxygène. .	40,741	40,698	14	40,698

$= C^{24}H^{38}O^{14}$. Ce résultat diffère de toutes les autres analyses par une plus grande proportion de carbone et d'hydrogène, et particulièrement en ce qu'il suppose dans l'inuline 5 équivalents d'hydrogène de plus qu'il n'est nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène.

Il n'a pas pu obtenir de l'inuline pure au moyen des racines de dahlias ; mais la racine de *leontodon taraxacum* lui en a fourni d'une pureté satisfaisante ; toutefois cette dernière n'a donné, par l'analyse, que 49,594 p. 100 de carbone sur 6,865 p. 100 d'hydrogène.

Il a observé que la dissolution d'inuline s'altère si promptement qu'au bout d'une digestion d'une demi-heure, à une douce chaleur, l'alcool ne précipitait plus qu'une portion insignifiante de la partie dissoute. Après l'évaporation, la dissolution laissait un résidu douceâtre et gommeux.

La facilité avec laquelle l'inuline se convertit en sucre de raisin, dans lequel l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les proportions pour former l'eau, semblerait inexplicable d'après cette analyse, à moins d'admettre que l'inuline absorbe de l'oxygène de l'air, pour transformer en eau l'hydrogène en excès. Il n'aurait pas été difficile de s'assurer si une absorption de ce genre a lieu. En attendant, nous ne sommes pas plus

(1) Journ. für pr. Chem., XXXVII, 309.

avancés qu'auparavant à l'égard de la composition de l'inuline, et M. *Woskresensky* est bien de cet avis.

GOMME ARABIQUE AVEC ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ. — M. *L. Svanberg* (1) a trouvé que lorsqu'on broie de la gomme arabique pulvérisée avec un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant, elle gonfle et prend la consistance d'une gelée qui, délayée dans beaucoup d'eau, dépose la gomme altérée sous la forme de flocons blancs. Après les lavages et la dessiccation, ces derniers se réduisent en une poudre blanche qui pèse 69 p. 100 de plus que la gomme employée. Exposée à l'air, elle perd de son poids, de sorte que finalement l'augmentation de poids n'est que de 56 p. 100. Cette matière brûle, comme la xyloïdine, avec déflagration ; mais elle diffère, par ses autres propriétés, de la xyloïdine et de la combinaison de sucre et d'acide nitrique.

MUCILAGE DE L'ÉCORCE D'ORME, DE TILLEUL ET DE LA GRAINE DE LIN. — M. *Braconnot* (2) a comparé et fait ressortir l'analogie de la matière mucilagineuse de l'écorce d'orme, de tilleul, de la graine de lin et du *plantago psyllium*. Pour l'obtenir à l'état isolé, on l'extrait avec de l'eau, on filtre à travers une toile, on précipite le mucilage par un mélange de potasse et de chlorure calcique (on peut avec le même succès employer l'eau de chaux), on décante la liqueur claire du précipité, qui est une combinaison du mucilage avec la chaux, on lave le précipité, on le décompose au moyen d'acide chlorhydrique très dilué, et enfin on débarrasse le mucilage de l'acide et du chlorure calcique par des lavages avec de l'alcool. Après la dessiccation, il est insoluble dans l'eau bouillante et n'y gonfle que très peu; mais, dans l'eau froide, il gonfle considérablement et se convertit en gelée au bout de vingt-quatre heures. Par la digestion dans un acide étendu ou dans la potasse caustique, il se transforme en un corps gommeux. M. *Braconnot* a proposé de l'appeler *linine*, nom qui appartient déjà à une matière cristallisable contenue dans le lin. Il n'y a pas de raison pour donner un nom particulier à ce mucilage, car il est très probablement le même que celui de la gomme adragante des *semina cydoniorum*, etc., etc. M. *Braconnot* prétend qu'il contient du nitrogène, ce qui ne paraît pas vraisemblable.

Lorsqu'on entame les ormes, il en sort souvent un suc qui se gélatinise à la surface de l'arbre, et dans lequel il se forme un corps de même nature que l'humine, d'où l'on a été conduit à désigner l'un des acides humiques par ulmine ou acide ulmique. Ce corps, qui se gélatinise dans le suc qui s'écoule, n'est point toutefois du mucilage inaltéré ; il se dissout dans l'eau bouillante, et reprend, par le refroidissement, la consistance gélatineuse.

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Forhandl., IV, 52.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 347.

Il diffère du mucilage d'orme inaltéré en ce que l'alun le coagule, tandis que le mucilage inaltéré n'est pas coagulé par l'alun.

PECTINE. — M. *John* (1) a publié une monographie circonstanciée de la pectine, en se fondant en partie sur ses propres expériences; mais elle a plutôt un but technique. Il croit pouvoir admettre que la pectine est une combinaison de mucilage végétal avec une matière particulière qui s'altère facilement, et qui est la cause de la gélatinisation. Au contact de l'air, elle se convertit en acide humique, ainsi que par la fermentation des sucs de baies qui renferment de la pectine. Les expériences ne semblent pas toutefois justifier suffisamment cette nouvelle opinion.

EMULSINE. — En 1838, *Robiquet* a découvert dans les amandes une matière nitrogénée particulière, à laquelle il a donné le nom de synaptase (Rapport 1839, p. 443, éd. s.), et qui a été désignée depuis par *émulsine*. M. *Ortloff* (2) l'a soumise à une nouvelle recherche qui paraît avoir été faite avec grand soin.

Voici la méthode qu'il a suivie pour la préparer : Les amandes ayant été pilées et exprimées pour en faire sortir l'huile autant que possible, on délaie le tourteau avec trois fois son poids d'eau, de manière à en faire une bouillie liquide, qu'on introduit dans un bocal qu'on recouvre légèrement, et qu'on place à un endroit où la température se maintient entre + 19° et 25°. Au bout de quelques jours le mélange entre en fermentation acide, et se recouvre d'une couche d'albumine coagulée. Il ne faut pas prolonger la réaction plus de 5 à 7 jours, après lesquels on filtre et on exprime la masse. On mélange ensuite la liqueur claire avec un volume égal d'alcool de 82 p. 100, ou bien jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus par une nouvelle addition d'alcool. L'émulsine se sépare sous la forme d'un précipité blanc floconneux, qu'on lave avec de l'alcool pour entraîner l'eau-mère. La masse exprimée produit encore un peu d'émulsine en la délayant dans moitié moins d'eau, exprimant au bout de vingt-quatre heures, et mélangeant la liqueur avec l'alcool qui a servi à l'opération précédente. On sèche ensuite l'émulsine dans le vide ou à une température inférieure à + 36°, puis on la dissout dans l'eau, avec laquelle on la laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter souvent. Cette dernière opération a pour but de séparer le phosphate calcique qui se précipite avec l'émulsine et qui ne se redissout pas. Cependant une certaine quantité de ce sel accompagne l'émulsine dans cette dissolution; mais il n'a pas été décidé si c'est sous la forme de combinaison chimique avec l'émulsine, ou bien parce que les amandes contiennent de l'acide phosphorique libre, et que le biphosphate calcique se dissout dans

(1) Archiv. der Pharm., XLV, 24 et 129.
(2) Archiv der Pharm., LXVIII, 12.

l'eau avec l'émulsine. Enfin on précipite cette dernière par l'alcool, et on la sèche. M. *Ortloff* a obtenu d'une livre d'amandes pressées environ 5 drachmes d'émulsine par la première précipitation par l'alcool.

L'émulsine sèche est d'un gris rougeâtre pâle, ou jaune-rougeâtre; elle ressemble à de la gomme et se présente en morceaux friables, à arêtes vives. En lames minces, elle est diaphane comme la corne. La surface extérieure a un éclat gras et vitreux, mais la cassure est mate; elle a une odeur douceâtre et point de saveur; la poudre en est blanche ou blanc-rougeâtre. Quand on la chauffe, elle se boursoufle un peu, répand une odeur de corne brûlée et se carbonise; les vapeurs qui s'en dégagent ramènent au bleu le papier de tournesol rougi. Le résidu de charbon est très réfractaire, et laisse finalement une petite masse blanche et fondue de phosphate (métaphosphate) calcique. Elle se dissout lentement dans l'eau; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution aqueuse est opaline, sans saveur, et a une odeur douceâtre. L'alcool la précipite, mais le précipité se redissout dans une nouvelle quantité d'eau. Quand on chauffe la dissolution, elle se trouble longtemps avant l'ébullition, et pendant l'ébullition l'émulsine se précipite à l'état coagulé. Le coagulum est presque insoluble dans l'eau et est entièrement dépourvu de l'influence catalytique que l'émulsine exerce sur l'amygdaline.

La dissolution de l'émulsine dans l'eau froide rougit faiblement le papier de tournesol (probablement à cause du biphosphate calcique qu'elle renferme). Elle conserve pendant deux ou trois semaines sa force catalytique, mais au bout de quatre ou six semaines elle commence à se putréfier sans produire trace d'hydrogène sulfuré, et la force catalytique disparaît.

M. *Ortloff* a analysé l'émulsine par la combustion, et a obtenu dans quatre analyses des résultats très rapprochés; en défalquant les cendres, dont la quantité a été déterminée au préalable, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	27,873	7	27,832
Hydrogène. . . .	5,430	16	5,233
Nitrogène	9,273	2	9,279
Oxygène.	57,422	11	57,656

Ce calcul ne repose que sur les résultats analytiques; mais il est probable que le nombre des atomes simples est deux, trois ou quatre fois plus considérable; il est dû à M. *Ludwig*. La formule calculée par M. *Ortloff* est $C^{10}H^{25}N^{2}O^{16}$, qui contient une fraction d'équivalent d'hydrogène, et qui n'y suppose que les deux tiers du nitrogène que l'analyse a fourni. Cette grande proportion d'oxygène est extraordinaire, et par l'ensemble du résultat l'émulsine semblerait ne présenter aucune analogie avec les combinaisons protéiques. Nous possédions auparavant deux analyses de l'émul-

sine : l'une par MM. *Thomson* et *Richardson* (Rapport 1840, p. 244), et l'autre par MM. *Dumas* et *Cahours* (Rapport 1843, p. 337), d'après lesquelles l'émulsine offrait exactement la même composition que l'albumine. M. *Ortloff* attribue cette différence à ce que ces chimistes ont analysé l'albumine des amandes au lieu de l'émulsine.

Les réactions que donne l'émulsine avec les acides et les alcalis diffèrent aussi considérablement de celles de l'albumine. Les acides inorganiques ne la précipitent pas de sa dissolution, mais elle en est précipitée par l'acide tannique. A l'état coagulé et sec elle se dissout facilement dans les acides et dans les alcalis hydratés.

Les carbonates alcalins troublent et produisent des flocons blancs dans la dissolution d'émulsine non coagulée, mais ils se redissolvent dans un excès du réactif. L'eau de baryte et l'eau de chaux y produisent un précipité gélatineux qui ne se redissout pas dans un excès de réactif. Le chlorure barytique et le chlorure calcique la précipitent aussi, tandis que les chlorures potassique, sodique et magnésique et le prussiate jaune ne la précipitent pas. L'alun produit un précipité floconneux qui se redissout dans un excès d'alun.

Avec le chlorure ferrique elle donne un précipité blanc, insoluble dans un excès de chlorure.

Le sulfate zincique et le sulfate cuivrique produisent des précipités mucilagineux qui se redissolvent dans un excès de sel.

Le chlorure stanneux ainsi que l'acétate plombique donnent des précipités floconneux blancs, insolubles dans un excès de réactif, mais qui se dissolvent facilement dans l'acide nitrique. Le précipité avec l'oxyde plombique conserve jusqu'à un certain point la propriété de convertir l'amygdaline en essence d'amandes amères.

Le nitrate mercureux, le nitrate argentique et les chlorures mercurique, platinique et aurique donnent des précipités blancs, insolubles dans le réactif, mais solubles dans l'acide nitrique.

Quand on fait bouillir l'émulsine avec de l'hydrate potassique, elle dégage de l'ammoniaque et se détruit. La même chose a lieu quand on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, et la partie non décomposée devient insoluble. M. *Ortloff* envisage comme très problématique la donnée de MM. *Thomson* et *Richardson*, savoir, que dans cette occasion il se forme un sel barytique d'un nouvel acide, qu'ils ont appelé acide émulsique.

Robiquet avait signalé que l'iode communique une couleur rose intense à la dissolution d'émulsine ; M. *Ortloff* n'a pas pu observer la moindre coloration de ce genre.

D'après ce qui a été dit, l'on voit que la méthode de *Robiquet* pour préparer l'émulsine, qui consistait à mélanger la dissolution des amandes

l'eau froide, de l'eau bouillante, de l'ammoniaque, de l'alcool et de l'éther, et enfin séchée à 140° dans un courant d'air. Après cela elle a été analysée et a donné les résultats suivants, qui sont la moyenne de trois analyses presque identiques :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	43,88	48	43,84
Hydrogène.	6,25	82	6,23
Oxygène.	49,87	41	49,93

Deux atomes de lignine renferment 48C + 84H + 42O; le traitement par l'acide sulfurique a donc enlevé 1 at. d'eau à 2 at. de lignine, et a donné naissance à un nouveau corps soluble dans l'acide sulfurique et qui en est précipité par l'eau. Mais ce corps est-il une seule matière, ou bien est-il une combinaison de deux corps différents ? comme par exemple de :

1 at. de lignine. . . = 24 C + 42 H + 21 O.
et de 2 at. d'amylon. . . = 24 C + 40 H + 20 O.
48 C + 82 H + 41 O.

Les expériences n'ont jeté aucun jour sur cette question.

Dans l'eau devenue acide où s'est formé le premier précipité, on en obtient un second en ajoutant de l'alcool ; c'est le même corps que le précédent, il a donné par l'analyse les mêmes résultats. Après les lavages avec l'alcool, il est insoluble dans l'eau.

Des grains de café pilés et épuisés successivement par l'eau, l'acide acétique, l'alcool et l'éther, qu'on a soumis ensuite au même traitement décrit plus haut, ont produit la même matière, offrant exactement la même composition.

M. v. *Baumhauer* rappelle à cette occasion que le perispermium dur de la graine de l'alstroemeria aurea et de l'iris cruciata, qui a été analysé par M. *Mulder*, dans ses dernières recherches sur la composition du mucilage végétal (Rapport 1846, p. 347), est isomère avec ce corps ; la formule en est $C^{24}H^{38}O^{19}$.

M. *Mulder* a émis l'opinion, dans le mémoire de M. v. *Baumhauer*, que $C^{24}H^{38}O^{19}$ est le composé fondamental de la lignine cornée, soit dans ces graines, soit dans celles de phytelephas et du café, et que par l'addition de 2 at. d'eau il devient ce que nous avons appelé lignine. Toutefois l'on ne doit pas prendre cette idée dans ce sens que la lignine est $C^{24}H^{38}O^{19}$ + $2\dot{H}$, mais bien que ce corps s'assimile les éléments de 2 at. d'eau, et que la lignine est une combinaison indépendante.

Quant à ce produit de métamorphose de la lignine, M. v. *Baumhauer* a ajouté qu'il pouvait aussi être engendré par l'acide sulfurique concentré. Au bout de quelques instants, et sans ajouter de l'eau, il se forme une gelée transparente qui ne tarde pas à devenir rouge-pourpre, puis brune

et semblable aux corps humiques. Avec un mélange de 4 p. d'acide sulfurique et de 1 p. d'eau, cette altération du produit ne se manifeste qu'au bout d'une demi-heure ; mais avec le premier mélange dont il a été question, elle n'a lieu qu'au bout de quelques jours, lorsqu'on ne chauffe pas la masse.

Le corps que l'eau ou l'alcool précipitent de la liqueur acide, se redissout dans l'acide sulfurique, après avoir été séché, et en est de nouveau précipité par l'eau. Cependant l'eau ne le précipite pas entièrement, et le reste ne se précipite pas non plus lorsqu'on sature l'acide par l'ammoniaque. L'acide nitrique concentré le dissout sans dégagement de gaz, comme l'amidon ; sous l'influence de la chaleur, l'acide se décompose et donne naissance à de l'acide oxalique. L'acide chlorhydrique fort le dissout aussi, mais lentement ; l'ammoniaque ne le précipite pas de cette dissolution. Il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. Dans la potasse concentrée, il gonfle et se dissout quand on ajoute de l'eau. L'acide acétique précipite la plus grande partie qui est en dissolution dans la potasse, et le précipité augmente encore un peu par une addition d'alcool. La dissolution dans l'acide sulfurique n'est pas troublée par les sels cuivriques ni argentiques.

M. *Schacht* (1) a obtenu exactement le même corps en traitant du coton par un mélange de 4 p. d'acide sulfurique concentré avec 1 p. d'eau ; le coton se convertit en une gelée limpide, semblable à un mucilage épais d'adragant, et qui, au bout d'un quart d'heure, devient de plus en plus fluide. Il l'a précipité de l'acide directement par l'alcool, et l'a ensuite lavé avec de l'eau, jusqu'à ce que l'acide sulfurique fût entièrement entraîné. La description que donne M. *Schacht* de ce corps s'accorde en tous points avec celle de M. v. *Baumhauer ;* mais il a signalé une propriété qui a échappé à ce dernier, savoir, que l'iode communique à ce corps une couleur bleue intense, comme à l'amidon. Toutefois l'eau en extrait ensuite l'iode, et prend une couleur jaune. Cette réaction est exactement la même que M. *Hartig* a décrite à l'égard de la cellulose, et qui s'explique très facilement si, en se fondant sur l'opinion que nous avons émise sur le produit de métamorphose, on admet que la cellulose soit composée de lignine et d'amylon. La combinaison d'iode et d'amidon se dissout dans l'eau et la colore en bleu quand l'acide a été enlevé, mais elle abandonne l'iode après que l'acide a été enlevé, parce que l'amylon est retenu par la lignine sous la forme d'une combinaison insoluble. Cette réaction nous explique, par conséquent, pourquoi la lignine ou le tissu cellulaire ne produisent pas la réaction de l'amidon avant d'avoir été traités par de l'acide sulfurique concentré, parce que ce n'est que sous l'influence de ce dernier que l'amylon est engendré.

(1) Archiv der Pharm., XLVII, 457.

Un autre fait, qui corrobore cette manière de voir, est que l'acide su furique convertit à la longue le coton, c'est-à-dire la lignine, d'abord en tièrement en dextrine, puis en sucre de raisin.

M. *Mulder* (1) a communiqué des analyses de plusieurs matières q constituent la partie solide des plantes, après les avoir dépouillées de tou les corps qui pouvaient en être séparés au moyen des réactifs.

Les *trachées* de *mancillaria pusilla* ont fourni :

Carbone.	50,49	50,25
Hydrogène.	6,10	6,10
Oxygène	43,41	43,65

La *moelle* de sureau :

Carbone.	49,17	49,40
Hydrogène.	5,97	6,06
Oxygène.	44,86	44,55

La *moelle* de *phytolacca decandra :*

Carbone	46,19	46,57
Hydrogène.	6,04	5,98
Oxygène.	47,77	47,45

Le *tissu celluleux* de *l'aubier :*

Carbone. . .	47,02	46,93	46,32
Hydrogène. .	6,18	6,05	6,01
Oxygène. . .	46,80	47,02	47,67

La *cuticule avec l'épiderme* de l'*agave americana :*

Carbone	63,51	63,28
Hydrogène.	8,82	8,89
Nitrogène. . . . . . Oxygène.	37,67	37,83

Les *épines* de *cirsium triacantha :*

Carbone.	49,44
Hydrogène.	5,99
Oxygène.	44,67

Liége de *quercus suber :*

Carbone.	65,52
Hydrogène.	7,97
Oxygène.	26,51

Ces résultats, purement empiriques, ne pourront probablement pas

(1) Scheikundige Onderzoek., III, 235.

longtemps être rattachés à une opinion plus ou moins rationnelle ; et l'on ne pourra y arriver qu'en étudiant d'une manière approfondie les produits de métamorphose de ces corps.

M. *Mulder*, en se fondant sur ses expériences, croit que la pectine ou l'acide pectique n'existe pas dans les matières incrustantes des cellules du bois, et il a mentionné quelques réactions avec l'acide sulfurique, qui prouvent que la cuticule et le liége ne sont pas formés de la même substance.

LIGNINE AVEC ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ. — Un autre produit de métamorphose de la lignine a excité l'attention de toute l'Europe. M. *Schoenbein* a trouvé, au commencement de l'année 1846, que le coton, sous l'influence d'un mélange de 2 p. d'acide sulfurique concentré et 1 p. d'acide nitrique, éprouve en quelques minutes une modification des plus remarquables. A peine plongé dans le mélange acide, il prend un aspect gélatineux, sans produire trace d'un dégagement de gaz. Une ou deux minutes suffisent pour accomplir la métamorphose. On décante et on exprime l'acide, on lave le coton avec de l'eau jusqu'à ce que cette dernière ne donne plus de réaction acide, puis on le sèche à une température inférieure à 100°. Après cette opération, le coton a conservé son aspect primitif, il peut être cardé et filé comme auparavant ; mais, au lieu de coton, l'on a un corps d'une nature très différente. A l'approche d'un corps enflammé, il brûle instantanément avec une flamme très vive, sans fumée et sans laisser de résidu. Il peut même s'enflammer sous un fort coup de marteau, bien que l'on ne réussisse pas toujours à l'enflammer de cette manière.

M. *Schoenbein* a cherché immédiatement à l'employer au lieu de poudre dans des fusils à percussion, et a trouvé, par des expériences comparatives avec la poudre ordinaire, que ce nouveau produit possédait une puissance de projection 3 à 4 fois plus considérable que le même poids de la meilleure poudre de chasse. Il lui a donné le nom de *schiesswolle*, qui a été traduit par *coton-poudre* ou *poudre-coton.*

M. *Schoenbein* a fait, à Bâle, des expériences publiques, où l'étonnement des assistants a été excité au plus haut degré, en le voyant charger un fusil avec une petite boulette de coton, et obtenir, sans fumée et sans salir le fusil, une force de projection tout aussi complète qu'avec la charge ordinaire de poudre de chasse.

La préparation simple et rapide de la poudre-coton, ainsi que sa puissance de projection, ont fait naître chez lui l'idée de faire de sa découverte une source de revenu, et par conséquent d'en faire un secret. En attendant, les gazettes répandaient dans tous les pays le récit de ses expériences, qui étaient accueillies avec hésitation et étonnement. Il n'était cependant pas difficile de concevoir que ce corps devait être une combinaison avec l'acide nitrique, semblable à plusieurs combinaisons déjà connues, telles

que la xyloïdine de M. *Braconnot*, des acides nitriques copulés ou leurs sels, l'acide nitropicrique, par exemple, bien que les gazettes représentassent le coton-poudre comme un produit de l'action de l'ozone sur le coton. Peu de temps après, M. *Boettger*, à Francfort-sur-Mein, découvrit le procédé de préparation, et s'associa avec M. *Schoenbein* pour aller offrir le secret de la fabrication de ce nouvel agent de projection à différents gouvernements de l'Europe, pour être employé dans l'artillerie. Dès lors, de toutes parts, on s'est appliqué à découvrir ce secret, qui paraissait être de la plus haute importance. Au mois d'octobre 1846, M. *Otto*, à Brunswick, annonça dans les journaux qu'il avait obtenu du coton-poudre en plongeant du coton sec pendant une minute dans un acide nitrique qui ne renfermait que 1 at. d'eau.

La préparation de cet acide exigeait quelques manipulations accessoires; mais on n'a pas été longtemps sans comprendre que l'on atteindrait le même but avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique concentré, qui serait converti par le premier en $\dot{H}\,\dddot{N}$; et les premiers essais ont été suivis d'un succès complet. Un mois après la publication de la note de M. *Otto*, il n'y avait pas une ville quelque peu considérable où l'industrie privée n'eût à offrir au public, à un prix assez élevé, du coton-poudre pour la chasse; et jamais découverte chimique n'avait fait au même degré le sujet de toutes les conversations, que celle du coton-poudre par M. *Schoenbein*, pendant les derniers mois de 1846. Comme l'inventeur et son associé perdaient, par cette divulgation, le bénéfice qu'ils avaient compté retirer du secret de la préparation du coton-poudre, la Diète germanique leur accorda une assez forte somme pour les récompenser de leur découverte. M. *Schoenbein* fit connaître ensuite que le coton-poudre se prépare au moyen d'un mélange de 1 p. d'acide nitrique fumant et de 2 p. d'acide sulfurique de 1,85 D.

Chez nous, en Suède, on a aussi fait sur le coton-poudre un grand nombre d'expériences, qui ont été communiquées à l'Académie des Sciences. J'ai montré (1) que le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique a le grand avantage sur l'acide nitrique seul, de permettre de préparer le coton-poudre dans des vases en plomb, et que pour remuer l'on peut employer des spatules en fer, qui deviennent immédiatement passives à l'égard de l'acide; que si l'on entoure le vase de plomb d'une enveloppe en fonte, on peut exprimer le coton-poudre dans le même vase où on le prépare et utiliser ainsi les acides pour en préparer une nouvelle portion : l'on n'en perd que la quantité qui est enlevée par les lavages. J'ai fait observer (2), en outre, que toutes les matières qui contiennent de la lignine produisent

(1) OEfversigt af. K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 233.
(2) Ibid., p. 283.

la même combinaison, après les avoir délivrées de la matière incrustante, dont le coton renferme très peu, et j'ai proposé de désigner la combinaison qui résulte de la substitution d'un certain nombre d'atomes d'eau par de l'acide nitrique par le nom de *nitrate de lignine* ou par le terme technique de *lignine-poudre*. J'ai obtenu la même combinaison au moyen de filasse de lin, de toile de lin, de sciure de bois, que je n'ai toutefois pas pu débarrasser complétement de la matière incrustante qui communiquait une couleur brune à l'acide, et au moyen de bois pulvérulent par suite de la putréfaction, que j'avais traité préalablement par un acide et l'hydrate potassique, pour enlever la matière incrustante ; mais dans ce dernier cas l'acide a aussi été coloré en brun, en vertu de l'acide humique, que je n'avais pas réussi à enlever complétement. Le produit de la préparation avait néanmoins les mêmes propriétés et constituait une poudre également bonne pour les armes à feu. Le squelette du sphagnum, traité de la même manière, a aussi fourni un produit jouissant de toutes les propriétés voulues. Le temps qu'on a assigné à l'action de l'acide, savoir une minute, peut suffire pour le coton, qui est pénétré immédiatement par l'acide, mais il n'en est pas de même d'une lignine qui a une texture plus serrée, d'une toile de coton ou de lin par exemple; or, comme la masse qu'on plonge dans l'acide n'éprouve pas d'altération ultérieure de la part de l'acide concentré, il est convenable de prolonger la réaction pendant une ou plusieurs heures, ce qui fournit dans tous les cas un produit plus parfait. De la lignine-poudre préparée avec des copeaux de bois de saule pourri, par une immersion d'une demi-heure dans l'acide, brûlait avec un mouvement giratoire comme une fusée et en lançant des étincelles, tandis qu'après une immersion de cinq heures elle brûlait instantanément et avec une faible détonation.

En employant la mousse de renne (*cladonia rangifera*) dont le squelette est de l'amylon, je n'ai obtenu, même après plusieurs immersions et en renouvelant l'acide, que de la xyloïdine, qui conservait la forme du squelette et laissait après la combustion, comme la xyloïdine, une masse considérable de charbon incandescent, qui finissait peu à peu par se consumer. Les aigrettes des graines de *typha angustifolia* deviennent brunes sous l'influence de l'hydrate potassique, et produisent beaucoup d'acide ulmique dont l'extraction est longue et exige des traitements réitérés par la potasse; malgré cela elles ne redeviennent pas blanches. Dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, elles fournissent un produit qui brûle avec la même violence que la lignine-poudre, mais qui laisse un résidu considérable de charbon incandescent, comme s'il était un mélange de xyloïdine et de lignine-poudre, ou bien comme s'il avait été engendré au moyen d'une combinaison de même nature que celle qui a été analysée par M. *Baumhauer*, p. 240. Tout ce que nous venons de dire prouve

qu'il y a une différence bien tranchée entre la xyloïdine, le produit de l'acide nitrique sur l'amidon, et la lignine-poudre, le produit du même acide sur la lignine.

La lignine-poudre se dissout dans l'hydrate potassique, mais en se décomposant ; la dissolution passe d'abord au jaune, puis au brun. Dans une dissolution potassique à une température de 80°, la lignine-poudre se dissout avec un si grand développement de chaleur, que le liquide entre en ébullition tumultueuse. L'acide acétique à l'aide duquel on a saturé la potasse n'a pas produit de précipité ; l'acétate plombique y a fait naître ensuite un précipité jaunâtre, dans lequel, par la décomposition au moyen de l'hydrogène sulfuré, on a constaté de l'acide apoglucique et d'autres corps humiques. La dissolution qui avait été précipitée par l'acétate plombique neutre, était jaune et a donné avec l'eau de Goulard un nouveau précipité, qui n'était presque que du glucate plombique. La liqueur filtrée et débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, a été ensuite évaporée à siccité. Repris par l'alcool, le résidu a laissé du salpêtre, mais en quantité beaucoup moins considérable qu'on ne devait s'y attendre, d'après la quantité d'acide nitrique que contient la lignine-poudre ; ce qui porte à croire qu'une grande partie de l'acide nitrique se décompose pendant la dissolution dans la potasse. La liqueur ne répand pas l'odeur de l'ammoniaque, mais elle produit des fumées blanches autour d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique.

M. *L. Svanberg* a préparé d'excellente lignine-poudre avec de l'étoupe ; M. *Mosander* (1), avec de la paille hachée, et M. le Baron *Wrede* (2), en plongeant du coton dans une dissolution de 1 poids atomique de salpêtre anhydre dans 3 poids atomiques d'acide sulfurique de 1,85.

M. *L. Svanberg* (3) a trouvé que l'augmentation de poids qu'éprouve le coton par cette métamorphose est de 70 pour 100, mais MM. *Westerling* et *Staaf* (4) ont trouvé qu'elle est de 72,13 à 72,67 pour 100 et qu'elle n'augmente plus par un traitement subséquent par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. De là M. *Svanberg* a conclu, en adoptant la formule de M. v. *Baumhauer*, $C^{24}H^{42}O^{21}$, que 4 atomes d'eau sont échangés contre 5 atomes d'acide nitrique $= C^{24}H^{34}O^{17} + 5\dddot{N}$, ce qui correspond à une augmentation de poids de 70,2 pour 100 ; ou bien que 3 atomes d'eau seulement sont remplacés par 5 atomes d'acide nitrique $= C^{24}H^{36}O^{18} + 5\dddot{N}$, ce qui correspond à l'augmentation de poids de 72,2 pour 100.

(1) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl., III, 290.
(2) Ibid., III, 291.
(3) Ibid., 322.
(4) Ibid., 320.

Plus tard M. *Svanberg* (1) a prouvé que l'on obtient des produits différents, quand l'acide nitrique est rouge et fumant, ou lorsqu'il a été délivré par l'ébullition des degrés d'oxydation inférieurs, avant de le mélanger avec l'acide sulfurique. Avec de l'acide nitrique rouge avant le mélange, et dont la couleur disparaît par le mélange avec l'acide sulfurique, le coton donne une augmentation de poids qui s'élève au plus à 72,8 p.100 ; tandis qu'avec l'acide incolore l'augmentation s'élève à 76,32 pour 100. M. *Svanberg* croit, en se fondant sur ces résultats, que la poudre-coton renferme, suivant les circonstances, tantôt de l'acide nitrique seul, tantôt de l'acide nitrique et de l'acide nitreux. C'est le dernier cas qui est le plus ordinaire ; si, dans l'acide qu'on a exprimé du coton, on immerge du coton qui n'a pas encore servi, on obtient une combinaison dont l'augmentation de poids est de 76,32 pour 100 et qui ne renferme que de l'acide nitrique. Il a observé en outre que la poudre-coton se dissout dans l'acide nitrique concentré à 70° C., et que lorsqu'on mélange immédiatement la dissolution avec beaucoup d'eau, il s'en précipite une combinaison blanche pulvérulente, beaucoup moins explosive que celle qu'on avait dissoute, et qui ressemble tout à fait à la xyloïdine précipitée par l'eau. Cette nouvelle combinaison paraît être d'une nature différente lorsque la matière dissoute renfermait de l'acide nitrique seulement, ou bien de l'acide nitrique et de l'acide nitreux.

MM. *Westerling* et *Staaf* se sont assurés, par une longue série d'expériences, que le coton-poudre ne s'enflamme pas à une température inférieure à + 158°, et que l'inflammation a lieu entre 158° et 160°.

M. *Cavalli* (2) a fait des expériences comparatives entre la force de projection de la poudre à canon et de la poudre-coton, dans un mortier qui sert à essayer la poudre à la poudrière d'Åker, en Suède ; il a été conduit à ce résultat, que la force de projection de la poudre-coton augmente dans une proportion plus grande que le poids de la matière employée : les élévations auxquelles le projectile a été lancé par 4, 6 et 8 grammes de poudre-coton, étaient entre elles comme 6,35 : 11,14 : 17,9. L'élévation obtenue au moyen de la poudre-coton avec la charge moyenne, était quatre fois plus grande que celle à laquelle le projectile a été lancé par le même poids de poudre à canon.

M. *Zantedeschi* (3) a communiqué à l'Académie des Sciences de Stockholm que la poudre-coton jouit à un haut degré de la propriété de devenir négativement électrique sous l'influence de la chaleur. Cet état électrique augmente avec la température ; un moment avant l'inflammation il est très intense.

(1) OEfversigt af K. Vet. Akad. Fœrhandl, IV, 52.
(2) Ibid., III, 321.
(3) Ibid., IV, 5.

Après avoir rendu compte des données qui ont été recueillies en Suède sur cette combinaison remarquable, je passerai en revue les détails qui nous en sont parvenus, jusqu'à présent, de l'étranger. Les expériences de M. *Pelouze* sont les plus importantes.

M. *Pelouze* avait analysé la xyloïdine il y a plusieurs années (Rapport 1839, p. 416, éd. s.) et avait montré qu'elle renferme de l'acide nitrique $=C^{24}H^{32}O^{16}+4\dddot{N}$. Il avait remarqué en outre que le papier qu'on plongeait pendant quelques minutes dans de l'acide nitrique très concentré, se transformait en un corps extrêmement inflammable, qu'il a considéré comme identique avec la xyloïdine, et qu'il croyait pouvoir être employé avantageusement dans la pyrotechnie. Ces différentes circonstances l'ont porté à croire au premier instant que la poudre-coton de M. *Schœnbein* n'était autre chose que de la xyloïdine ; mais les nouvelles expériences (1) qu'il a faites à cette occasion n'ont pas tardé à le convaincre que ces deux corps ne sont point identiques, et il a désigné la poudre-coton par *pyroxyline* pour la distinguer de la xyloïdine (aucun de ces noms ne doit être conservé, puisque l'on sait maintenant qu'un grand nombre de matières végétales jouissent de la propriété d'échanger de l'eau contre de l'acide nitrique ; je suppose que, conformément à la nomenclature française et anglaise généralement adoptée, on les remplacera par nitro-amyline, nitrolignine, nitro-saccharine, nitro-gummine, etc., etc.).

Il a trouvé que l'augmentation de poids qu'éprouve l'amidon en se combinant avec l'acide nitrique est de 38 pour 100 au plus ; tandis que la lignine (papier) augmente jusqu'à 70 pour 100 de son poids. Dans une expérience postérieure (2), il a trouvé que 100 parties de coton, séchées entre 104 et 130°, avaient augmenté de 74 à 76 parties en passant à l'état de coton-poudre. Il a établi la composition du coton-poudre par des analyses réitérées et consciencieuses, qui l'ont conduit au résultat suivant :

	Trouvé.		At.	Calculé.
	Minimum	Maximum.		
Carbone. . .	25,2	25,8	24	25,40
Hydrogène. .	2,9	3,2	34	2,99
Nitrogène . .	12,6	13,0	10	12,34
Oxygène. . .	59,3	58,0	42	59,27

$=C^{24}H^{34}O^{17}+5\dddot{N}$; cette formule est exactement l'une des deux formules que M. *Svanberg* avait calculées en se fondant sur l'augmentation de poids.

M. *Pelouze*, qui adopte pour la lignine la formule de M. *Payen*, re-

(1) L'Institut, n° 672, p. 381.

(2) Chem. Gazette, n° 103, p. 56.

présente la composition du coton par $C^{24}H^{40}O^{20}$, d'où il résulte que la lignine-poudre est due à un échange de 3 at. d'eau contre 5 at. d'acide nitrique, et que 100 p. de coton doivent augmenter de 74,9 p. en se convertissant en coton-poudre. Ces faits semblent être une garantie suffisante de l'exactitude de la formule. Cependant, si on les examine de plus près, l'on reconnaît que le résultat n'inspire pas une entière certitude. Un corps aussi facile à obtenir à un degré de pureté parfait, comme l'est celui qui nous occupe, ne doit pas donner, dans différentes analyses exécutées par des mains aussi habiles que celles de M. *Pelouze*, des différences de 6/10 p. 100 dans le carbone, 3/10 p. 100 dans l'hydrogène et 4/10 p. 100 dans le nitrogène, à moins que ces différences ne soient réellement dues à la composition. Dans ses différentes analyses, M. *Pelouze* a effectivement opéré sur des préparations qui renfermaient des mélanges de la combinaison nitrique et de la combinaison nitreuse, qui ont occasionné les variations. Voici par conséquent ce qu'il reste encore à faire pour arriver à une connaissance entière et certaine de la lignine-poudre : 1° L'analyse du coton pour décider entre la formule de M. *Payen*, $= C^{24}H^{40}O^{20}$, et celle de M. *Baumhauer*, $= C^{24}H^{42}O^{21}$, laquelle est exacte ; 2° l'analyse de lignine-poudre, préparée avec un acide qui ne renferme pas trace d'acide nitreux; et 3° l'analyse du produit qui résulterait de l'emploi d'un acide sulfurique dans lequel on aurait condensé autant d'acide nitreux qu'il en peut absorber, et qui renfermerait par conséquent aussi peu que possible d'acide nitrique. Les analyses que nous avons mentionnées plus haut prouvent en tous cas que ce corps renferme assez d'oxygène pour ne pas laisser un résidu de charbon après la combustion. Je ne rendrai pas compte ici des analyses de MM. *Pettenkofer*, *Porrett* et *Teschemacher*, parce qu'elles ont conduit évidemment à des résultats fort inexacts.

Voici les données qui ont été publiées par plusieurs chimistes sur les propriétés chimiques de la poudre-coton.

M. *Van Kerckhoff* a remarqué que lorsqu'on chauffe la poudre-coton rapidement dans un tube de verre qui plonge dans un bain d'huile, elle explosionne vers 131° ; mais que lorsqu'on la chauffe très lentement jusqu'à 150°, et qu'on la maintient à cette température, elle abandonne peu à peu des vapeurs nitreuses, et brûle ensuite comme de l'amadou quand on l'allume. Si, après l'avoir maintenue pendant longtemps à 150°, on la chauffe à 180°, elle devient jaune, et si on l'allume ensuite, elle laisse un résidu charbonneux. Il résulte de cela qu'à une certaine température, pas assez élevée pour l'enflammer, elle exerce une action décomposante sur l'acide nitrique, qui s'en échappe sans déterminer l'inflammation. L'on n'a pas examiné le corps qui se produit à 150°. MM. *Fordos* et *Gélis* ont trouvé que les gaz qui se dégagent par la combustion dans un appareil

fermé renferment du cyanure ammonique, dont on aperçoit des traces de cristaux dans les parties froides des tubes de dégagement ; lorsqu'on fait passer ces gaz dans une dissolution de nitrate argentique, ils y font naître un précipité de cyanure argentique. Du reste ces gaz sont incolores, mais ils rougissent au contact de l'air, ce qui prouve qu'ils contiennent de l'oxyde nitrique, dont la quantité toutefois est loin de correspondre à celle de l'acide nitrique contenu dans la combinaison ; M. *Dumas* a observé que les gaz refroidis peuvent être allumés ensuite au contact de l'air, et qu'ils brûlent avec une flamme qui indique la présence d'une combinaison de cyanogène. Cette circonstance explique pourquoi la poudre-coton produit par sa combustion instantanée une flamme aussi lumineuse. L'on a trouvé en outre parmi ces gaz de l'oxyde carbonique, de l'acide carbonique et du nitrogène. MM. *Porrett* et *Teshemacher* prétendent avoir même trouvé, parmi les produits de la combustion, de l'acide oxalique anhydre (?) sublimé.

La poudre-coton est insoluble dans l'eau et n'en est nullement altérée. A l'état humide elle n'est pas inflammable, mais elle le redevient au même degré par la dessiccation. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. En revanche, M. *Richier* a découvert qu'elle se dissout dans l'acétate éthylique et dans l'acétate méthylique, propriété que M. *Pelouze* a utilisée pour s'assurer de la pureté de la poudre-coton qu'il a soumise à l'analyse. Après l'évaporation de l'éther, elle reste sous la forme pulvérulente. Pour l'obtenir à l'état de poudre, il suffit de l'humecter avec l'un de ces éthers et de la broyer dans un mortier. Selon M. v. *Kerckhoff*, la poudre-coton est soluble dans l'acide sulfurique. Si l'acide est concentré et chaud, elle se décompose avec un dégagement de gaz tumultueux ; un acide de 1,68 D et froid la dissout sans l'altérer ; elle se dissout même dans un acide de 1,46 D, mais beaucoup plus lentement. Nous avons déjà dit plus haut qu'elle se dissout dans l'acide nitrique concentré chauffé à 70°, et qu'elle en est précipitée sans altération par l'eau.

M. *Porrett* (1) a publié sur cette dissolution une donnée qui n'inspire pas grande confiance. Il a saturé la dissolution refroidie par du bicarbonate potassique, et a obtenu un précipité blanc-grisâtre qui occupait toute la liqueur et qui renfermait évidemment beaucoup de salpêtre. Après avoir étendu la liqueur de beaucoup d'eau, il a séparé le salpêtre autant que possible par la cristallisation. Ensuite il a évaporé la dernière eau-mère jusqu'à siccité, et comme il s'est imaginé que le résidu renfermait un nouvel alcali, qu'il a appelé *oxyde of lignea* ou *lignea* tout court, il a essayé de l'extraire au moyen de l'alcool et de l'éther ; ne réussissant pas, il l'a dissous dans l'eau. Cette dissolution ramenait au bleu le papier de tour-

(1) Chem. Gazette, n° 101, p. 28.

nesol rougi; donc sa lignea possédait des propriétés alcalines, bien qu'il avouât lui-même que la dissolution renfermait un peu de carbonate potassique. En faisant passer de l'acide hyponitrique ($\dddot{N}$) (*hyponitrous acid*) dans la dissolution, il a obtenu un précipité d'hyponitrite of oxyde of lignea, ou de la poudre-coton régénérée. Ce dernier fait est le seul qui mérite attention, s'il a été réellement observé exactement, quand bien même ce précipité ne serait que de la xyloïdine.

La poudre-coton ne se dissout pas dans l'ammoniaque et très lentement dans l'hydrate potassique froid; mais à 50° ou 60°, elle s'y dissout facilement, comme nous l'avons vu plus haut.

Les recherches de M. *Schœnbein* sur la poudre-coton ont porté plus particulièrement sur son application comme agent de projection. Avant de la faire sécher, il la plonge dans une dissolution faible de salpêtre et l'exprime légèrement. Le salpêtre n'augmente pas la force de projection, mais il rend la poudre-coton plus apte à être tassée quand on la bourre dans le canon, et moins inflammable par le choc. Voici les avantages que ses expériences lui ont fait attribuer à la poudre-coton : L'eau ne l'altère pas; elle ne salit pas les armes, qui, après trente à quarante coups se succédant rapidement, étaient aussi propres qu'en commençant; elle n'attaque pas les armes. L'explosion ne produit aucune fumée appréciable, ce qui est un avantage de la plus grande valeur à la guerre, et surtout pour la marine et dans les casemates. Dans les fusils et les canons, elle produit une force égale à celle de la poudre, et n'exige pour cela, en poids, que le quart de celui de la poudre. Dans les mines, elle produit un effet 6 à 9 fois plus considérable que le même poids de poudre de mine. Il n'est arrivé aucun accident dans les expériences que M. *Schœnbein* a faites pendant plusieurs mois en Angleterre et en Suisse, soit avec des fusils et des carabines, soit avec des canons et des mortiers, soit dans les mines.

D'un autre côté, l'on a observé que les armes crevaient facilement lorsqu'on les surchargeait avec de la poudre-coton, comme on le fait ordinairement avec la poudre quand il s'agit d'essayer des armes. Cette observation est une conséquence naturelle de celle de M. *Cavalli*, que nous avons citée plus haut, et qui a montré que la force de projection de la poudre-coton augmente dans une proportion beaucoup plus considérable que la quantité qu'on en emploie.

Quant au prix de revient, l'on n'a encore aucune donnée certaine, et l'on ne pourra en avoir que lorsque la poudre-coton sera définitivement fabriquée sur une grande échelle, et lorsqu'on aura trouvé à utiliser les acides employés, etc., etc. Il paraîtrait toutefois, d'après les calculs qui ont été faits, que l'avantage serait plutôt du côté de la poudre-coton.

Halides. — Dans le cinquième volume de la dernière édition de mon

Traité de Chimie, qui paraîtra, j'espère, dans le courant de cette année, j'ai réuni sous le nom d'*halides* différentes classes de combinaisons organiques neutres, qui se distinguent des autres combinaisons du même genre, en ce qu'elles renferment un acide qui est parfaitement neutralisé par un oxyde, et que le corps neutralisant n'est pas de l'ammoniaque. Cette classe de combinaisons oxygénées neutres possède la propriété commune à toutes les combinaisons des diverses catégories qu'elle comprend, que lorsqu'on essaie de combiner l'acide avec une base inorganique puissante, la décomposition ne s'opère pas sur-le-champ, comme dans les sels ordinaires, mais seulement peu à peu, et exige en outre le concours de la chaleur; le corps qui était combiné auparavant à l'acide, et qui a été déplacé par la base puissante, éprouve, au moment de sa mise en liberté, une modification qui consiste ordinairement dans l'assimilation d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions de l'eau, et produit ainsi un nouveau corps, qui, dans les diverses catégories de cette classe de combinaisons, présente une certaine relation chimique analogue à celle que nous remarquons dans la glycérine, l'alcool amylique, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique et l'acétal. D'autres fois aussi ce corps se détruit et donne naissance à plusieurs autres corps, ou bien encore il se sépare de toutes pièces, ce que l'on peut envisager comme une exception, car nous n'en connaissons qu'un très petit nombre d'exemples.

Ces combinaisons ne se comportent donc pas sous tous les rapports comme des sels, bien qu'elles soient composées d'une manière analogue à ces derniers. En raison de cette considération, j'ai cru devoir les réunir ensemble par le terme générique d'*halides*, qui dérive de ἅλς, sel, et de εἶδος, forme.

C'est à cette classe de combinaisons qu'appartiennent celles dont il vient d'être question en dernier lieu, qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur le sucre, la gomme, l'amidon et la lignine, et un grand nombre de combinaisons neutres connues de corps organiques avec l'acide nitreux et l'acide nitrique; les huiles grasses et les éthers rentrent également dans cette classe.

HUILES GRASSES. — HUILE D'OLIVE. — M. *Diesel* (1) a indiqué un moyen pour reconnaître la falsification de l'huile d'olive avec de l'huile de colza, de navette ou d'œillette. L'huile d'olive devient verte quand on l'agite avec de l'eau forte ordinaire, 1 drachme d'huile, par exemple, avec 12 gouttes d'eau forte; mais lorsqu'elle est mélangée avec 3/10, ou plus, d'huile de navette, elle devient gris-jaunâtre et ensuite brune, et avec l'huile d'œillette, blanc-jaunâtre, sans passer au brun plus tard. L'huile d'olive pure finit cependant aussi par devenir brune au bout de douze heures.

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 287.

HUILE DE BEN. — Depuis longtemps il se trouve dans le commerce de drogueries une huile désignée par huile de ben. *oleum balatinum*, qui provient des noix (*nuces behen*) de *guilandina moringa*, de *Linnée*. L'arbre a été désigné depuis lors par le nom générique de moringa et présente plusieurs variétés qui paraissent fournir la même huile. M. *v. Raders* a fait planter de grands parcs de cet arbre dans les Indes orientales, dans le but d'en retirer l'huile sur une grande échelle et d'en faire un article de commerce ordinaire, pour en introduire l'usage et pousser à la consommation. Cette huile jouit, en effet, de l'avantage de pouvoir se conserver longtemps sans rancir, de pouvoir servir à tous les usages auxquels on emploie l'huile d'olive et d'avoir une saveur agréable qui peut la faire rechercher comme huile de table.

M. *Voelcker* (1) a étudié cette huile sous la direction de M. *Mulder*. Elle est incolore ou légèrement jaunâtre ; elle se fige à une température inférieure à 15°, et devient complétement solide à une température plus basse. Elle n'a pas d'odeur et une saveur douce. La pesanteur spécifique en est 0,912.

Elle renferme un ou deux acides stéariques particuliers combinés à de l'oxyde lipylique, et en outre du margarate et de l'oléate lipylique.

Quand on la saponifie par une ébullition prolongée avec de l'hydrate potassique concentré, qu'on sépare les acides gras de la manière ordinaire, et qu'après les avoir bien lavés avec de l'eau bouillante, on les exprime à une température de 15°, l'acide oléique s'en sépare et le résidu se compose des acides solides, dont la quantité s'élève à 17 p. 100 de l'huile employée.

L'esprit de vin ordinaire dissout la plus grande partie de ce résidu à l'aide de l'ébullition, et laisse un acide gras qui se dissout dans l'alcool plus concentré, mais dont la quantité était trop minime pour qu'on pût l'étudier d'une manière approfondie. Le point de fusion constant de ce dernier acide était 83°; la petite quantité qu'on a pu soumettre à l'analyse élémentaire a fourni 81,63 p. 100 de carbone et 13,86 p. 100 d'hydrogène.

Les acides gras qui se sont déposés par le refroidissement de la dissolution alcoolique, ont ensuite été soumis à plusieurs reprises à la cristallisation dans l'alcool plus concentré, en ayant soin de recueillir séparément les premiers cristaux qui se déposaient. On a répété cette opération six à huit fois jusqu'à ce qu'enfin on ait obtenu un acide qui fondit à 76° et se figeât à 70° ou 72°, sans changer de point de fusion ou de solidification par un nouveau traitement semblable, et un autre acide fondant entre 59° et 60°. Le premier de ces acides est un acide particulier à l'huile de ben et a été désigné par *acide bénique*.

(1) Scheik. Onderzoek, III, 345, et Journ. für pr. Chem., XXXIX, 351.

ACIDE BÉNIQUE. — Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes qui sont assez dures pour pouvoir être réduites en poudre dans le mortier. Quant à l'aspect extérieur, il ressemble tellement à l'acide stéarique, qu'on ne peut pas les distinguer à la simple vue.

Il a été analysé à l'état isolé et en combinaison avec la baryte, l'oxyde plombique, la soude et l'oxyde éthylique. Toutes ces analyses ont donné des résultats qui s'accordent bien avec la composition suivante :

	ANHYDRE.		HYDRATÉ.	
	At.	Centièmes.	At.	Centièmes.
Carbone.	42	79,538	42	77,375
Hydrogène.	82	12,899	84	12,850
Oxygène.	3	7,563	4	9,805

Le poids atomique de l'acide anhydre, $C^{42}H^{82}O^{3}$, est 3966,72; celui de l'acide hydraté, $\dot{H} + C^{42}H^{82}O^{3}$, qui renferme 2,757 p. 100 d'eau, est 4079,2.

Les sels de cet acide ressemblent d'une manière générale à ceux des autres acides gras.

Le *sel sodique* cristallise en grains dans une dissolution alcoolique chaude et d'une concentration moyenne. Les sels terreux et métalliques sont insolubles.

L'acide solide qui fond entre 59° et 60°, après avoir été convenablement purifié et débarrassé de l'acide bénique, partage toutes les propriétés et, suivant l'analyse qui en a été faite, aussi la composition de l'acide margarique.

L'acide oléique de l'huile de ben s'altère à l'air tout aussi facilement que l'acide oléique ordinaire. Il a été purifié par la méthode indiquée par M. *Gottlieb* et a ensuite conduit par l'analyse à la même composition que possède l'acide oléique ordinaire.

D'autres recherches sur l'huile de ben ont été faites par M. *Walter* (1). Ce chimiste a annoncé que l'huile qu'il a examinée provenait de *moringa aptera*. Il y a trouvé une petite quantité d'acide stéarique, de l'acide margarique et un acide gras particulier auquel il a donné le nom d'*acide bénique*. Ce dernier est doué d'une plus grande solubilité dans l'alcool que l'acide margarique, et cristallise après lui, en grands mamelons, qui fondent entre 52° et 53°. Voici le résultat de l'analyse élémentaire qu'il en a faite :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	74,3	30	74,425
Hydrogène.	12,3	58	12,365
Oxygène.	13,4	4	13,210

(1) Comptes rendus, XXII, 1143.

$= \dot{H} + C^{30}H^{56}O^3$. Il a constaté l'exactitude de cette formule par l'analyse de la combinaison éthylique.

Il considère aussi l'acide liquide comme un acide particulier et l'a appelé *acide moringique*. La pesanteur spécifique en est 0,908 à 12°; il se prend à 0° en masse cristalline et se dissout très bien dans l'alcool. Par l'analyse élémentaire il a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75,02	30	75,044
Hydrogène. . .	11,80	56	11,636
Oxygène. . . .	13,18	4	13,320

En se fondant sur l'analyse de la combinaison éthylique, M. *Walter* représente la composition de cet acide par la formule $\dot{H} + C^{30}H^{54}O^3$.

Des recherches subséquentes auront à décider si l'huile de *moringa aptera* renferme réellement des acides aussi différents de ceux de l'huile de *moringa oleifera*.

Acide palmitonique. — Les expériences de M. *Fremy* sur l'acide palmitique ont montré que lorsqu'on maintient cet acide en fusion entre 260° et 300°, il ne se prend plus en masse cristalline par le refroidissement et qu'il cristallise ensuite en grains dans sa dissolution alcoolique. Cet acide a été étudié par M. *Schwartz* (1) sous la direction de M. *Heintz*. Il n'est point isomère avec l'acide palmitique, ainsi que M. *Fremy* l'avait supposé, mais il a éprouvé une modification résultant de l'oxydation, aux dépens de l'air, de 1 at. de carbone et de 2 at. d'hydrogène.

Cet acide est employé en grand pour la fabrication d'une espèce de bougies stéariques et se produit, soit dans l'opération qu'on fait subir à l'huile de palmier pour la décolorer, soit dans les fusions réitérées que nécessite la fabrication des bougies. M. *Schwartz* l'a préparé d'abord au moyen de l'acide qui sert à faire les bougies et ensuite en exposant de l'acide palmitique pur à une température de 250° à 300°. Il l'a purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool et l'a désigné par *acide palmitonique*.

L'acide qui se dépose dans l'alcool est une masse grenue d'un blanc mat, sans odeur ni saveur et qui rougit le papier de tournesol. La température de solidification est 51°; la masse qui résulte de la solidification est amorphe, ondulée, trouble et a une cassure un peu fibreuse. A une température élevée il passe à la distillation, mais une petite quantité de l'acide se convertit dans cette opération en produits huileux, qu'on peut séparer par l'alcool. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther et en plus grande proportion avec le secours de la chaleur.

(1) Ann. der der Chem. und Pharm., LIX, 58.

M. *Schwartz* a fait un grand nombre d'analyses de l'acide hydraté ainsi que des sels qu'il produit et a obtenu des résultats qui s'accordent très bien. Je ne reproduirai ici que l'analyse de la combinaison éthylique, qui fournit à la fois la composition et le poids atomique de l'acide (C = 75,0, H = 12,5):

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	75,991	75,755	35	75,812
Hydrogène. .	12,692	12,621	70	12,635
Oxygène. . .	11,317	11,624	4	11,553

$C^4H^{10}O + C^{31}H^{60}O^3$. Voici la composition de l'acide anhydre et de l'acide hydraté (C = 75,12 H = 12,48) :

	AC. ANHYDRE.		AC. HYDRATÉ.	
	At.	Centièmes.	At.	Centièmes.
Carbone. .	31	77,543	31	74,744
Hydrogène. .	60	12,467	62	12,417
Oxygène. .	3	9,990	4	12,839

Le poids atomique de l'acide anhydre est 3003,12 et celui de l'acide hydraté est 3115,60 ; ce dernier contient 3,62 p. 100 d'eau.

Les sels alcalins de cet acide ne cristallisent que difficilement et forment le plus souvent des masses gélatineuses qui renferment ordinairement un excès d'acide. M. *Schwartz* n'a cependant pas essayé de préparer des sels acides proprement dits, pour les étudier.

L'acide nitrique décompose très lentement l'acide palmitonique et donne naissance aux produits ordinaires de la réaction de l'acide nitrique sur les acides gras ; mais le résidu qui reste après plusieurs jours de digestion dans un acide nitrique de 1,2 D et chaud, est de l'acide palmitonique non altéré.

M. *Schwartz* a aussi analysé l'acide palmitique et le bipalmitate éthylique, et a obtenu les mêmes résultats que MM. *Fremy* et *Stenhouse*. Quant à la combinaison éthylique, il paraîtrait qu'il a analysé la même combinaison que M. *Fremy* a décrite comme étant la combinaison neutre. M. *Schwartz* la représente par la formule $(C^4H^{10}O + C^{32}H^{62}O^3) + (\dot{H} + C^{32}H^{62}O^3)$.

ACIDE OLÉIQUE AVEC ACIDE NITRIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 363, j'ai annoncé les recherches de M. *Redtenbacher* (1) sur les acides volatils qui sont engendrés par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide oléique, lorsqu'on les soumet ensemble à la distillation. Ce travail important a maintenant été publié (3); mais je dois me borner à référer pour les

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 41.

détails au mémoire original, bien que ces différents acides aient été séparés les uns des autres et que leur composition ait été déterminée par l'analyse, parce que cela m'entraînerait trop loin de rendre compte des expériences d'une manière complète.

Caoutchouc artificiel produit au moyen d'huile de lin et d'autres huiles siccatives. — L'on sait que, lorsqu'on soumet l'huile de lin et autres huiles siccatives à une ébullition douce mais prolongée, elles se convertissent en une masse poissante qui sert de glu aux oiseleurs.

Si vers la fin de l'ébullition on retire l'huile du feu, qu'on l'allume, comme cela se pratique dans la préparation de l'encre d'imprimerie, et qu'on fasse bouillir longtemps le résidu épais et poisseux dans de l'eau acidulée avec de l'acide nitrique, on obtient finalement un corps élastique, point gluant et qui ressemble au caoutchouc.

M. *L. E. Jonas* (1) qui le premier a observé cette métamorphose et en a étudié le produit, recommande de rajouter de l'eau de temps en temps pendant l'ébullition, pour que l'acide nitrique ne se concentre pas trop et n'exerce pas une action trop énergique. Les vapeurs qui se dégagent pendant l'ébullition répandent l'odeur de l'acrol. Lorsque la masse a acquis la consistance d'un onguent et qu'elle ne s'attache plus aux doigts, on décante la liqueur acide, qui n'a pas été examinée, et l'on pétrit la masse dans l'eau tiède jusqu'à ce que l'acide soit entièrement enlevé. Après la dessiccation à une douce chaleur l'on a un corps élastique, brun, qui se comporte exactement comme le caoutchouc, mais qui s'altère par la fusion sous l'influence de la chaleur.

Bien que la surface de ce corps ne soit pas gluante, la tranche fraîchement coupée l'est, de manière que deux morceaux récemment coupés s'attachent l'un à l'autre comme deux morceaux de caoutchouc. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre. Dans l'éther exempt d'alcool et d'eau, il gonfle d'abord et se dissout ensuite quand on rajoute une plus grande quantité d'éther. Cette dissolution, toutefois n'est pas limpide et laisse apercevoir une matière qui n'est pas dissoute dans l'éther. Lorsqu'on mélange cette dissolution avec de l'alcool, le corps élastique se précipite avec toutes ses propriétés primitives, mais il est moins coloré et ressemble davantage au caoutchouc natif. Il se dissout dans le sulfide carbonique, cependant pas complétement, de même que dans l'éther, de sorte que la dissolution a l'aspect d'une émulsion. Dans l'essence de térébenthine pure et exempte de résine, il se dissout après avoir préalablement beaucoup augmenté de volume, et il recouvre ses propriétés primitives après l'évaporation de l'essence. Dans l'huile de naphte, il gonfle sans se dissoudre.

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 159.

Lorsqu'on le fait bouillir dans une dissolution de potasse caustique concentrée, il se combine avec la potasse, sans se dissoudre dans la liqueur fortement alcaline. Mais si l'on décante cette dernière, et qu'on la remplace par de l'eau chaude, la combinaison potassique se dissout. Étendue avec de l'eau, la dissolution se trouble et forme un limon qui se dissout complétement dans une grande quantité d'eau. Les acides en précipitent un corps résineux et élastique. Il se dissout facilement dans une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, et en est précipité par les acides. Il se distingue du caoutchouc natif par la manière dont il se comporte avec la potasse.

Ce corps peut être obtenu non seulement au moyen de l'huile de lin, mais aussi avec plusieurs autres huiles siccatives, telles que l'huile de noix, l'huile de chanvre, l'huile de baleine, l'huile d'œillette, mais elles en fournissent d'autant moins qu'elles sont moins siccatives. L'huile de lin et l'huile de noix en donnent 8 fois plus que l'huile d'œillette.

Lorsqu'on prépare l'huile ou le baume de soufre au moyen de 2 p. d'huile de lin, et de 1 p. de soufre, et qu'on n'a pas soin de diminuer la température vers la fin de l'ébullition, il arrive que le tout se prend instantanément en masse gélatineuse, qui a beaucoup d'analogie avec le caoutchouc artificiel, et la préparation est manquée. Si l'on fait bouillir cette masse dans de l'acide nitrique très dilué, le soufre s'oxyde peu à peu, passe à l'état d'acide sulfurique, et laisse une masse rouge-brique, qui peut être écrasée et n'a plus la moindre élasticité.

HUILE GRASSE DU SEIGLE ERGOTÉ. — M. *Bonjean* (1) a découvert dans le seigle ergoté une huile grasse particulière et fort remarquable. Pour l'obtenir, on épuise par l'éther le seigle ergoté pulvérisé, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Il reste finalement deux couches liquides, dont la supérieure est jaune et l'inférieure brune. On sépare la première, qui contient l'huile; elle est jaune-citron et d'une odeur pénétrante. Pour la débarrasser de l'éther qu'elle retient, de la matière odorante et d'une petite quantité de la résine de la couche inférieure, on l'agite avec de l'alcool. Après cette opération, elle est incolore et inodore. L'huile qui reste après l'évaporation est visqueuse, incolore, fade, et produit une sensation de chaleur dans la gorge. La pesanteur spécifique en est 0,94. Elle est insoluble dans l'alcool, même bouillant et anhydre. Elle se saponifie facilement sous l'influence des alcalis; mais les produits de la saponification n'ont pas été étudiés. Prise intérieurement, elle est vénéneuse, et est la cause des empoisonnements qu'occasionne le seigle ergoté pris en trop grande dose. Elle s'altère facilement sous l'influence de

(1) Traité théorique et pratique de l'ergot de seigle, par J. Bonjean. Turin, Bomba et success., 1845, p. 61.

la chaleur ; peu de temps après avoir été exposée à 100°, elle cesse déjà d'être vénéneuse, et à 150°, elle passe à l'état de la même résine qui constitue la couche inférieure de l'extrait alcoolique. La propriété vénéneuse semble être due à une matière qui se trouve dissoute dans l'huile, et qui est peut-être une combinaison d'oxyde lipylique avec un acide volatil ; car l'huile qu'on peut obtenir en pressant le seigle ergoté, sans le secours de la chaleur, n'est pas vénéneuse. Une livre de seigle ergoté fournit 5 à 6 onces de l'huile vénéneuse, qui nécessitent pour leur extraction 4 livres d'éther.

L'huile se résinifie à la longue dans le seigle ergoté même, de sorte que plus on conserve longtemps ce dernier, moins il fournit d'huile par l'extraction au moyen de l'éther, et plus il lui cède de résine. Toutefois la propriété médicinale du seigle ergoté ne diminue pas sensiblement au bout de quelques années, car elle est due à une autre matière (voyez plus loin ERGOTINE).

M. *Bonjean* a placé dans un four, dont on venait de retirer le pain, deux portions de seigle ergoté, dans des capsules différentes, après avoir humecté l'une des deux seulement avec de l'eau. Lorsque le four était complétement refroidi, il les a retirées et les a traitées par l'éther. Le seigle ergoté sec a produit de l'huile et de la résine, et celui qui avait été humecté n'a produit que de la résine et point d'huile. Cette propriété de l'huile de se résinifier sous l'influence de la chaleur et de l'humidité prouve qu'elle doit renfermer un acide gras d'une nature toute particulière, et peut-être aussi une base différente de l'oxyde lipylique. J'espère que ce que je viens de dire suffira pour attirer l'attention des chimistes sur cette huile, dont une étude approfondie ne peut manquer de conduire à des résultats fort intéressants.

Le corps résineux qui accompagne l'huile dans la dissolution éthérée est mou, rouge-brun en masse, jaune-citron en couche mince, d'une odeur pénétrante et d'une saveur nauséabonde. Il est assez soluble dans l'alcool de 0,845 D, et très soluble dans l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau ; après cette opération, il a la même odeur et la même saveur qu'auparavant. Le seigle ergoté nouveau n'en contient que 2 1/2 p. 100, mais quand il est vieux, il en renferme beaucoup plus. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il n'est pas vénéneux. Cette résine mérite aussi d'être examinée avec plus de soin.

GLYCÉRINE. — M. *Rochleder* (1) a indiqué la méthode suivante pour extraire la glycérine de l'huile de ricin. L'on dissout l'huile dans de l'alcool anhydre, et l'on fait passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, l'alcool

(1) Ann. der chem und Pharm, LIX, 261.

donne naissance à de l'oxyde éthylique, qui se combine avec les acides gras, tandis que l'oxyde lipylique se convertit en glycérine aux dépens de l'eau mise en liberté par l'alcool. En agitant ensuite l'huile avec de l'eau, la glycérine se dissout, ainsi que l'acide chlorhydrique, une partie de l'éther nouvellement formé et l'alcool en excès, tandis que la majeure partie des éthers et l'huile non altérée se séparent. Quand la liqueur s'est clarifiée par le repos, on soutire la dissolution aqueuse à l'aide d'un siphon et on l'évapore. L'alcool et l'acide chlorhydrique s'échappent, et lorsqu'il ne reste plus qu'un sirop, on agite le résidu avec de l'éther, pour en extraire les éthers des acides gras qui s'y étaient dissous, et enfin on achève de concentrer le sirop, qui est de la glycérine faiblement jaunâtre.

ACIDE GLYCÉROTARTRIQUE ET ACIDE GLYCÉRUVIQUE. — J'ai trouvé (1) que lorsqu'on chauffe à une température de 150° un mélange de glycérine, séchée à 120°, avec deux poids atomiques d'acide tartrique ou d'acide uvique effleuri, l'acide ne tarde pas à s'y dissoudre avec effervescence; cette effervescence n'est due qu'au dégagement de vapeurs d'eau, et ne dure que jusqu'à ce que l'acide soit complétement dissous. Dans cette opération, il se dégage 1 at. d'eau de la glycérine et 1 at. d'eau de l'acide, et il se forme du bitartrate ou du bi-uvate de glycérine, composés de 1 at. de tartrate ou d'uvate glycérique et d'un atome de l'acide hydraté. Après le refroidissement, l'on obtient un corps mou, qui reçoit difficilement des empreintes, parfaitement transparent, mais un peu bruni par la chaleur. A 0° il est dur; à + 25°, il se laisse filer comme le verre fondu; mais il tombe en déliquescence à l'air. Lorsqu'on mélange sa dissolution aqueuse avec du carbonate calcique récemment précipité, la chaux se dissout avec effervescence, et si, avant qu'elle soit complétement saturée, on filtre la dissolution et qu'on la mélange avec de l'alcool, il s'y forme un précipité incolore, qui ne tarde pas à s'agglutiner. Redissous dans un peu d'eau, et évaporé à une douce chaleur, il reste un résidu salin, parfaitement incolore et transparent comme du verre, mais qui s'humecte à l'air. Ce sel est composé de 1 at. de tartrate ou d'uvate calcique et de 1 at. de tartrate de glycérine. Les deux sels présentent la plus entière ressemblance. Avec les alcalis, ils produisent des sels qui sont aussi amorphes, qui ne sont pas précipités par un excès d'acide, et qui sont insolubles dans l'alcool. Un excès de base les décompose immédiatement sous l'influence d'une douce chaleur, et met la glycérine en liberté.

HUILES ESSENTIELLES. — HYDRATE D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — Dans le Rapport 1841, p. 151, j'ai mentionné des expériences de M. *Wiggers*, qui prouvent qu'on peut facilement obtenir en quantité considérable le corps cristallin qui se forme dans l'essence de térébenthine par hasard,

(1) Œfversigt af. K. Vet. Akad. Fœrhandl., IV, 4.

et seulement après un laps de temps très grand, en faisant digérer un mélange de l'essence avec de l'alcool et de l'acide nitrique. M. *Wiggers* a trouvé que la composition de ce corps doit être représentée par la formule $C^{20}H^{38}O^2$. M. *Deville* a constaté plus tard (Rapport 1844, p. 267) l'exactitude des données de M. *Wiggers*; il a trouvé lui-même qu'on pouvait obtenir le même corps au moyen de l'essence de cédrat et de bergamote, et lui a attribué la formule de $C^{20}H^{44}O^6$. Enfin M. *Rammelsberg* a déterminé la forme cristalline de ce corps qui est un prisme rhomboïdal droit (Rapport 1845, p. 354).

M. *Wiggers* (1) vient de publier de nouvelles recherches sur ce corps, qu'il appelle *terpentinkamfer*. Ce nom ne peut pas être adopté, car le corps en question n'a pas d'autre analogie avec le camphre que d'être cristallisable; il est aussi peu un corps analogue au camphre, qu'un hydrate d'essence de térébenthine. Il faut donc lui trouver un autre nom, et, jusqu'à nouvel ordre, un nom qui ne fasse allusion qu'à son origine, et qui restera comme synonyme, lorsqu'on pourra avec certitude lui donner un nom rationnel. Je propose de l'appeler *terpine*, et j'emploierai ce nom dans la description qui va suivre.

Les meilleures proportions pour le préparer sont 8 p. d'essence de térébenthine, 2 p. d'acide nitrique de 1,25 à 1,3 D, et 1 p. d'alcool à 80 p. 100 qu'on agite fortement ensemble dans un flacon. Après quelques instants, l'essence se sépare de l'acide et de l'alcool, alors on agite de nouveau et l'on continue ainsi pendant deux à trois jours, jusqu'à ce qu'après une nuit de repos le nouveau corps commence à se déposer. On laisse alors le mélange en repos et à une température de 20 à 25°. Pendant les premiers quinze jours, la formation s'opère rapidement, et seulement à la surface de contact de l'essence et de la liqueur acide. La terpine apparaît sous la forme d'une croûte cristalline, qui, dès qu'elle a atteint une certaine épaisseur, tombe au fond du vase, et est remplacée par une autre. Ces croûtes sont composées de très petits cristaux enchevêtrés. Si l'on abandonne le flacon à lui-même pendant 5 à 6 mois la formation de la terpine continue, mais elle se ralentit considérablement, et les cristaux deviennent d'autant plus gros et mieux déterminés.

M. *Wiggers* a remarqué que la formation de ce corps est considérablement accélérée par l'exposition du flacon au soleil pendant une demi-heure au plus. Mais après avoir laissé le flacon au soleil pendant trois heures, la terpine avait entièrement disparu et le mélange n'en a plus produit, pas même au bout de six mois. Il paraîtrait que, dans ce cas, comme pour le chlore, sous une influence catalytique supérieure le produit devient soluble dans la liqueur ou dans l'essence, et il est fort à regretter qu'elles n'aient été examinées ni l'une ni l'autre.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 247.

La quantité de terpine qui se forme n'est jamais considérable. Avec une livre d'essence M. *Wiggers* a obtenu une once de terpine au bout d'un an. Il a cité des preuves très concluantes en faveur de l'opinion, que la partie de l'essence de térébenthine qui produit avec l'acide chlorhydrique, la combinaison cristallisable analogue au camphre, est la même que celle qui donne naissance à la terpine ; tandis que l'autre partie est peut-être bien métamorphosée de la même manière par l'acide nitrique, mais le produit reste dissous dans l'essence ou peut-être dans la liqueur alcoolique et acide. La confirmation de cette opinion est d'une si haute importance pour la théorie des essences et surtout des essences non oxygénées, que ce jeune chimiste si distingué rendrait un grand service à la science en continuant ses investigations sur les nombreux échantillons d'essence de térébenthine, qui ont dû lui rester après les préparations de la terpine, dans le but de confirmer cette opinion, d'étudier les propriétés de ce corps, d'en déterminer la composition et d'examiner soigneusement le produit de l'acide nitrique sous l'influence du soleil, qui se forme peut-être toujours en plus ou moins grande proportion et qui contribue ainsi aux variations auxquelles est sujette la quantité du corps cristallisé qu'on obtient.

L'essence qui surnage sur la liqueur dans laquelle la terpine se dépose, est brune et renferme probablement des produits accessoires, peut-être à la fois, et de l'essence et de l'alcool. Elle n'a pas été étudiée.

L'action de l'acide nitrique est purement catalytique ; l'acide nitrique ne se décompose pas et peut être remplacé par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et même par l'acide acétique ; le produit est le même, mais la formation est beaucoup plus lente. L'on a essayé de faire réagir des proportions différentes d'essence, d'acide nitrique et d'alcool ; mais aucun autre mélange n'a donné un résultat aussi avantageux que celui que avons cité en commençant.

La terpine qu'on obtient dans cette opération est jaune et quelquefois brunâtre. Pour enlever la matière colorante, on étend la terpine sur du papier joseph, que l'on change de temps en temps pendant quelques jours ; après cela on la dissout, dans un matras, dans une quantité d'eau convenable, à l'aide de l'ébullition et de l'agitation ; dès qu'elle est dissoute, on ajoute du charbon animal, l'on continue à faire bouillir jusqu'à ce que la dissolution soit incolore, puis on la jette sur un filtre. Pendant le refroidissement elle se dépose en cristaux prismatiques incolores. Ces cristaux ont été analysés et ont conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. .	63,315	63,25	20	63,207
Hydrogène .	11,555	11,56	44	11,551
Oxygène. .	25,130	25,19	6	25,242

qui s'accordent parfaitement bien avec l'analyse de M. *Deville*.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux, la température n'a pas été indiquée, ils fondent, dégagent beaucoup d'eau, et le liquide se prend ensuite en masse cristalline, confuse et d'un blanc de lait. Voici les résultats qu'elle a donnés à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. .	69,565	69,614	20	69,814
Hydrogène.	11,712	11,653	40	11,598
Oxygène. .	18,723	18,733	4	18,588

Quand on expose la première ou la seconde de ces combinaisons à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique, le gaz en est absorbé avec une telle avidité que la masse s'échauffe jusqu'à entrer en fusion, pour peu que le courant de gaz soit assez rapide ; cependant, pour achever complétement la réaction, il faut, vers la fin, avoir recours à la chaleur artificielle. Le produit se compose de deux couches, dont la couche inférieure est de l'eau saturée d'acide chlorhydrique et dont la couche supérieure est un liquide oléagineux qui, lorsqu'on a opéré sur la terpine, est parfaitement incolore. On le lave avec de l'eau pour enlever l'acide chlorhydrique, puis on le soumet à la distillation avec de l'eau. Il passe à la distillation, avec les vapeurs d'eau, sous la forme d'une huile incolore et très fluide. Pour la débarrasser de l'eau on la met en digestion sur du chlorure calcique. D'après l'analyse cette huile est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	67,87	68,96	20	69,646
Hydrogène. .	10,11	10,02	34	7,834
Chlore. . .	19,72	—	2	20,520

On obtient le même corps en distillant un mélange de terpine et d'acide chlorhydrique concentré, mais il faut cohober le produit un très grand nombre de fois.

Lorsqu'on distille la terpine avec de l'acide iodhydrique concentré, on n'obtient point d'iodure ; le corps oléagineux qui passe à la distillation ne renferme pas d'iode ; après avoir été redistillé avec de l'eau et séché sur du chlorure calcique il a fourni, par l'analyse, les résultats suivants ;

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	83,03	82,65	20	82,797
Hydrogène. .	11,70	11,58	34	11,692
Oxygène. . .	5,27	5,77	1	5,511

En se fondant sur toutes ces analyses, M. *Wiggers* croit que l'opinion la plus plausible qu'on puisse exposer sur la composition de ces corps, est d'admettre qu'ils renferment tous le même hydrogène carboné

$= C^{20}H^{16}$, combiné avec 1, 4 et 6 atomes d'eau, et dans la combinaison chlorée avec 1 atome d'acide chlorhydrique, savoir : $C^{20}H^{16}+\dot{H}$, $C^{20}H^{16}+4\dot{H}$, $C^{20}H^{16}+6\dot{H}$ et $C^{20}H^{16}+HCl$.

Dans le Rapport 1841, p. 151, à l'occasion des premières expériences de M. *Wiggers*, j'ai avancé l'idée que la combinaison chlorée était un chlorure de $C^{20}H^{34}$, et la combinaison cristallisée l'hydrate d'un oxyde, dont la composition ne pouvait pas alors être déterminée aussi exactement puisqu'il n'en avait été communiqué qu'une seule analyse. M. *Wiggers* prétend maintenant qu'on n'est nullement fondé à admettre une combinaison de la forme $C^{20}H^{34}$. Les opinions peuvent différer sur cette question, et pour ma part je suis d'un avis tout opposé. Autant que j'en peux juger, on ne connaît pas d'hydrates d'hydrogènes carbonés et l'opinion de M. *Wiggers* n'a l'appui d'aucun exemple de ce genre. En revanche, l'on sait que l'acide chlorhydrique forme, avec des oxydes organiques, des combinaisons neutres. Mais lorsqu'on examine la combinaison neutre, l'on trouve que l'hydrogène de l'acide s'est emparé de l'oxygène de l'oxyde et que le chlore est resté en combinaison avec un corps non oxygéné, qui, par conséquent, ne renferme plus de l'acide chlorhydrique, mais le chlorure d'un radical composé. Cette manière de voir est tout à fait en harmonie avec la réaction de l'acide chlorhydrique sur les corps oxydés, tant organiques qu'inorganiques, et les exemples sont trop bien connus pour qu'il soit nécessaire d'en citer. Si l'on joint à cela que l'acide chlorhydrique n'entre jamais de toutes pièces dans une combinaison neutre, mais que toutes les fois qu'il se trouve à l'état d'acide chlorhydrique dans une combinaison, il rend cette dernière acide, l'on peut considérer l'opinion qui admet que la combinaison résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur la terpine est un chlorure, comme tout aussi bien démontrée que celle qui suppose que le sel marin est un chlorure.

Partant de cette idée très suffisamment fondée, selon moi, la composition des autres combinaisons se présente d'elle-même. En effet, $C^{20}H^{34}$ produit avec 1 atome d'oxygène l'oxyde $C^{20}H^{34}O$, et celui-ci se combine avec 3 et 5 atomes d'eau pour former les hydrates cristallisables. De ce point de vue les combinaisons de la terpine deviennent beaucoup plus intéressantes.

Essence de sassafras. — Dans le Rapport 1845, p. 355, j'ai rendu compte des recherches de M. *Saint-Evre* sur l'essence de sassafras. Il vient de publier (1) de nouveaux détails sur ce sujet. Lorsqu'on mélange l'essence de sassafras avec du surchloride phosphorique la réaction est très vive et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. Soumis ensuite à la distillation, le mélange produit à 238° un liquide huileux qui se rend dans

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., x, 315.

le récipient en entraînant du surchlorure phosphoreux, dont on peut le priver par des lavages à l'eau ; après cela, on le sèche et on le soumet à une nouvelle distillation sur de l'oxyde plombique. La composition de ce liquide huileux s'exprime, d'après son analyse, par la formule $C^{10}HCl^{9}O^{2}$, formule inadmissible et qui prouve que la substitution de l'hydrogène par le chlore n'était pas encore achevée ; le produit définitjf doit être $C^{10}Cl^{10}O^{2}$, peut être une combinaison d'oxychlorure oxalique avec du chloride oxalique$=2(\dot{\not{C}}+\not{C}\,\not{C}l)+\not{C}\,\not{C}l^{3}$.

L'essence de sassafras dissout le gaz acide sulfureux et devient jaune au premier moment, quelques instants après la masse s'échauffe, sous l'influence du courant de gaz, et devient orange. Vers la fin de l'opération, elle se partage en deux couches, dont la couche supérieure est de l'essence de sassafras inaltérée, et dont la couche inférieure en est un produit de métamorphose, qui, d'après son analyse, est composé de $C^{10}H^{10}O^{3}$. Le journal où j'ai recueilli ces données ne donne aucun renseignement sur la manière dont on purifie ce corps, pour en séparer l'acide sulfureux et le soufre, ni sur ses propriétés. Il doit être volatil puisque la densité de sa vapeur est 6,41 ; si les 23 volumes sont condensés en 2 volumes, la densité théorique est 6,154.

Si l'on prolonge l'action du gaz acide sulfureux, on obtient une combinaison sulfurée, qui a conduit, par l'analyse, à la formule $C^{20}H^{20}SO^{2}$ et qui pourrait être un oxysulfure $=C^{10}H^{10}S+C^{10}H^{10}O^{2}$. La densité de la vapeur est 5,39, et d'après le calcul 5,604, en supposant que les volumes simples soient condensés en 4 volumes.

ESSENCE DE SABINE. — M. *Winckler* (1) a remarqué que lorsqu'on dissout l'essence de sabine dans un poids égal d'acide sulfurique concentré et qu'ensuite on distille la dissolution avec de l'hydrate calcique et de l'eau, on obtient une huile volatile, dont la quantité s'élève à un huitième de celle de l'essence employée et qui ressemble, par l'odeur aussi bien que par ses propriétés, à l'essence de thym.

ESSENCE DE FENOUIL AVEC ACIDE CHROMIQUE. — Nous avons vu dans le Rapport 1843, p. 235, qu'en traitant l'essence de fenouil, d'anis ou d'anis étoilé par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate potassique, M. *Persoz* crut avoir obtenu, outre de l'acide acétique, deux nouveaux acides, peu solubles dans l'eau, qu'il a appelés acide ombellique et acide badianique et qu'il a séparés en mettant à profit la grande solubilité du dernier dans l'éther. M. *Hempel* (2) a répété cette expérience, sous la direction de M. *Liebig*, et a trouvé qu'elle donne lieu à de l'acide acétique, peut-être à une trace de camphre et à un acide qui ne passe pas à la distil-

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLII, 330.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 104.

lation avec les vapeurs d'eau et qui, à l'état isolé, possède la composition et toutes les propriétés de l'acide draconique (acide anisique). Il n'a pas pu trouver deux acides, et celui qu'il a obtenu était peu soluble dans l'éther.

D'après une communication particulière de M. *Persoz*, nous avons à attendre la suite de ses expériences sur les deux acides qu'il a signalés.

STÉAROPTÈNE DES FLEURS DE SUREAU. — M. *Müller* (1) a trouvé que lorsqu'on distille avec de l'eau des fleurs de sureau récemment séchées, il passe avec les vapeurs d'eau une huile volatile qui communique une couleur jaune au produit de la distillation. Au moment où l'ébullition commence dans l'alambic, et avant qu'il se condense de l'eau dans le réfrigérant, il passe une certaine quantité de cette huile, à l'état de gaz, qui répand une odeur de fleurs de sureau très forte et qui provoque des étourdissements quand on la respire.

L'eau qui se condense ensuite dans le serpentin est jaune, mais elle pâlit peu à peu à mesure qu'elle contient moins d'huile. Quand l'eau en est saturée, l'huile se précipite en flocons jaunes; le précipité augmente lorsqu'on dissout du chlorure sodique dans l'eau. En agitant l'eau avec de l'éther, elle se décolore et devient inodore, tandis que l'éther prend une couleur jaune, et laisse après l'évaporation spontanée des écailles cristallines jaunes qui ont une odeur de sureau très forte et étourdissante. Lorsqu'on recueille sur un filtre les flocons jaunes déposés par l'eau, ils se réunissent et forment des lames cristallines de 3 à 4 lignes de largeur. Ce stéaroptène particulier est soluble dans l'alcool et y cristallise en lames. Il se dissout dans le carbonate potassique, lui communique une couleur jaune, et en est précipité par l'acide acétique. Lorsque les fleurs de sureau ont été conservées pendant six mois, ou davantage, elles ne produisent plus ce stéaroptène.

Ce corps avait déjà été observé précédemment par MM. *Beetz* et *Eliason*. Malgré cela il n'est, pour ainsi dire, pas connu du tout; cependant il mérite d'autant plus d'être examiné d'une manière approfondie, qu'il constitue un élément de l'un des remèdes les plus généralement employés, et qu'il contribue probablement d'une manière essentielle à l'effet que produit ce remède.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. — M. *Winckler* (2) a examiné l'acide libre que contient le résidu de la distillation des amandes dans l'alambic, après la préparation de l'essence d'amandes amères, et a trouvé qu'il est de l'acide lactique.

Il a aussi examiné le corps jaune qui se dépose quelquefois à la longue

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 153.
(2) Buchner's Rep. Z. R., XLII, 43.

dans l'eau d'amandes amères (1). L'éther en extrait une matière jaune et molle qui a l'odeur de l'essence d'amandes amères, mais qui n'a pas été examinée et en outre un autre corps, qui cristallise aisément dans l'alcool, qui est le même corps dont il a déjà été question dans les rapports 1841, p. 164, et 1846, p. 378, et auquel on n'a pas encore donné de nom. Il se forme facilement dans de l'eau d'amandes amères qu'on mélange avec de l'ammoniaque.

Essence de monarde. — M. *Arppe* (2) a étudié une huile volatile que l'on fabrique en Amérique par la distillation de monarda punctata, plante de la famille des labiées. Elle n'est que rarement envoyée en Europe et est employée comme parfum en Amérique. Elle se compose d'un éléoptène et d'un stéaroptène, qui étaient déjà séparés l'un de l'autre lorsque M. *Arppe* a reçu cette huile.

L'éléoptène est une huile orange douée de l'odeur du thym et qui est devenue jaune pâle par une nouvelle distillation avec de l'eau.

Elle bout à 224° et prend une couleur plus foncée sous l'influence de la chaleur. Elle se colore aussi et se résinifie à l'air ainsi qu'en présence de liquides oxydants. D'après l'analyse, elle est composée de :

Carbone.	86,41
Hydrogène.	9,85
Oxygène.	3,74

Le stéaroptène se présente en grands cristaux, colorés à l'extérieur en jaune par l'éléoptène, qu'on peut enlever en les pressant dans du papier joseph. Leur odeur ne peut pas être distinguée de celle du thym ; la saveur en est âcre et brûlante. Le stéaroptène fondu entre en ébullition à 220° ; à cette température il passe à la distillation sous la forme d'une huile, qui se prend immédiatement en cristaux transparents et brillants, qui sont des tables rhomboïdales minces, dont les angles sont de 82°30′ et de 97°30′. Le résidu, peu considérable, qui reste dans la cornue est une résine brune, soluble dans l'alcool. Quand on le distille avec de l'eau, il passe à l'état liquide, et reste longtemps liquide ; mais dès qu'on le touche avec un corps solide, l'on voit immédiatement, à partir du point de contact, de grandes lames qui s'étendent dans le liquide, qui ne tarde pas à se prendre en masse opaque, présentant un aspect effleuri (probablement par l'interposition, entre les cristaux, de l'eau qui s'en sépare). Les cristaux fondent à 48° et le liquide produit se fige à 38° ; mais lorsqu'on chauffe le liquide jusqu'à 70°, il ne se fige qu'à 34°, et pendant la solidification le thermomètre remonte à 38°. Après avoir été chauffé à 105°, la solidification ne se manifeste plus qu'à 33° et la température ne remonte qu'à 37°.

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLIII, p. 328.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 41.

Chauffé à 140° il ne se fige ensuite qu'à 31°,5 et ne remonte qu'à 35°,5, et enfin, à partir de 170° il reste liquide, pendant le refroidissement, jusqu'à 27° et la température s'élève ensuite à 35°. Ces expériences présentent un phénomène assez remarquable, savoir, que dans les trois premières l'augmentation de la température pendant la solidification est de 4°, tandis que dans la dernière elle est de 8°. Le stéaroptène se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise pendant l'évaporation.

Il est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	79,88	80,00	10	80,00
Hydrogène . .	9,50	9,52	14	9,33
Oxygène. . .	10,62	10,48	1	10,67

$=C^{10}H^{14}O$. Ce stéaroptène renferme les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène que l'acide angélique et l'acide camphorique. Il est à regretter qu'on n'ait pas essayé de produire l'un ou l'autre de ces acides en le soumettant à l'influence d'agents oxydants. Quant à la composition de l'éléoptène, M. *Arppe* croit pouvoir la représenter par la formule $3C^{10}H^{14}+O$; mais comme ces deux corps ont à peu de chose près le même point d'ébullition élevé, il est plus vraisemblable de supposer que l'éléoptène est $C^{10}H^{14}$, c'est-à-dire le radical de l'oxyde et qu'il retient en dissolution une petite quantité de ce dernier, qui l'accompagne à la distillation. La résinification si rapide de l'éléoptène à l'air, semble prouver, en outre, que le radical ne se combine avec l'oxygène que dans certaines circonstances, et que dans d'autres il se forme d'autres produits de métamorphoses, en vertu de l'oxydation de l'hydrogène et que le résidu donne lieu à un corps d'une autre nature.

Lorsqu'on fait passer sur le stéaroptène un courant de gaz acide chlorhydrique sec, il devient brun et après en avoir éloigné l'acide en excès, il prend une belle couleur pourpre. Le résultat est le même quand on fait agir le gaz sur le stéaroptène fondu. Pendant le refroidissement le liquide se prend en masse cristalline pourpre foncé. L'acide chlorhydrique n'attaque qu'une petite partie, 2 à 3 pour 100, du stéaroptène qu'on y expose ; le reste est du stéaroptène inaltéré.

Quand on soumet ce produit à la distillation, le stéaroptène incolore passe le premier, et ensuite, à une température plus élevée, l'on obtient la partie colorée, qui passe sous la forme d'un gaz rouge. Cette combinaison colorée renferme du chlore ; elle se dissout dans l'hydrate potassique et lui communique une couleur bleue, qui devient vert-émeraude sous l'influence de la chaleur, mais sous l'influence de l'air la couleur rouge reparaît dans l'un et l'autre casc Elle se dissout aussi dans l'eau de baryte et donne une dissolution bleue, dans laquelle l'acide carbonique précipite du carbonate barytique bleu, qui ne tarde pas à devenir rouge. L'alcool

enlève au carbonate barytique la matière colorante et laisse ensuite, après l'évaporation, une masse solide amorphe et violet foncé. La quantité de la matière première sur laquelle on avait à opérer n'était pas assez considérable pour permettre d'étendre ces recherches davantage.

CAMPHRE.— M. *Muncke* (1) a observé que le camphre, dont la densité est un peu plus faible que celle de l'eau, ne présente pas, aux températures voisines du maximum de densité de l'eau, les mêmes phénomènes de dilatation que cette dernière, mais qu'il continue à se contracter à mesure que la température s'abaisse ; à +6° il a, à très peu de chose près, la même densité que l'eau, savoir 0,9998 ; à 0°,5 sa densité est 1,000 et à une température inférieure il tombe au fond de l'eau.

HUILES VOLATILES SULFURÉES. — M. *Pless*, dont j'ai communiqué les recherches sur les essences sulfurées des crucifères, dans le Rapport précédent, p. 383, d'après les détails qu'il m'avait communiqués, a publié ses expériences dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, LVIII, p. 36, où l'on trouvera de plus amples détails.

M. *Lepage* (2) a remarqué que les crucifères ne perdent pas d'une manière générale, par la dessiccation, la propriété de fournir des huiles volatiles sulfurées, pourvu qu'on ait soin de les faire macérer pendant quelques heures dans l'eau, avant de les soumettre à la distillation. Il a opéré sur des plantes six mois après la dessiccation et a trouvé que le raifort et la cochlearia étaient les seules qui eussent perdu la propriété de donner une huile sulfurée, toutefois elle leur a été rendue immédiatement en les mélangeant, quelques heures avant la distillation, avec une émulsion de moutarde blanche, conformément à l'indication de M. *E. Simon*. Il a trouvé en outre que la moutarde blanche n'est pas la seule graine qui jouisse de cette propriété, mais que plusieurs autres graines de crucifères la possèdent aussi, entre autres plusieurs espèces brassica, thlaspi, cheirantus, elysimum, draba, cardamine, raphanus. Il n'a pas réussi à obtenir du myronate potassique au moyen du raifort.

RÉSINES. GOMME LAQUE. — M. *W. Buchner* (3) qui possède à Darmstadt une fabrique pour extraire et décolorer la gomme laque et pour en faire du vernis, a communiqué quelques données très intéressantes sur cette résine. La laque de M. *John* est un mélange de la résine avec de la cire, dont on sépare cette dernière en le dissolvant dans l'alcool chaud : la cire se précipite par le refroidissement. Il a trouvé que la gomme laque en renferme 3 p. 100 environ ; la quantité de cette cire, qui s'est accumulée peu à peu dans sa fabrique s'élève à plusieurs quintaux. De même

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLIII, 246.
(2) Journ. de Chim. méd., 3e sér., III, 171.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 96.

que la cire du Japon, elle est dure, cassante, d'un blanc jaunâtre, d'une odeur particulière; elle ne se laisse pas décolorer et peut acquérir un poli brillant.

Maintenant que nous possédons une connaissance plus exacte sur la composition des graisses, il ne serait certes pas d'une médiocre importance de faire des recherches sur la saponification de cette cire, dont on possède un dépôt considérable, dans le but d'étudier les acides gras et la nature chimique de la base qu'elle contient. Il existe une différence bien marquée entre les espèces de stéarines dures et la cire. Les premières sont des combinaisons d'acides gras avec l'oxyde lipylique, qui par la saponification se convertit en glycérine. C'est à cette catégorie qu'appartient précisément, d'après les recherches de M. *Sthamer* (Rapport 1843, p. 234) la cire du Japon, qui est du bipalmitate lipylique. Les cires, au contraire, renferment, comme base, un autre corps, qui par la saponification se convertit en un corps insoluble dans l'eau et qui a quelque analogie avec une graisse solide. Le savon renferme ces corps sous la forme d'une émulsion, et lorsqu'on sature l'alcali par un acide, ce dernier précipite à la fois et les acides gras et le nouveau corps produit par la métamorphose de la base. C'est à cette circonstance que nous devons d'être restés si longtemps dans l'erreur à l'égard de la véritable constitution chimique de la cire, bien que les expériences de MM. *Boudet* et *Boissenot* aient contribué à nous ramener sur la bonne voie, ainsi que j'ai cherché à le mettre en évidence dans le Rapport 1839, p. 455-6, éd. s. C'est pour cette raison que les cires ne peuvent pas être analysées de la même manière que les stéarines, et qu'il faut recourir aux procédés ingénieux que M. *Chevreul* a imaginés pour analyser le spermacéti, dans lequel la base se convertit aussi, par la saponification, en un corps graisseux insoluble dans l'eau, l'éthal. Je souhaite que cette observation obtienne la faveur d'un peu plus d'attention que celle que je fis dans le Rapport de 1839. Mais revenons à la gomme laque.

M. *Buchner* a remarqué que la gomme laque qui se trouve dans le commerce, celle qui a déjà éprouvé une fusion pour la convertir en lames minces, aussi bien que celle qui n'a subi aucune opération (*in granis*) et celle qui est encore adhérente aux branches (*in baculis*), laisse après la dissolution un résidu mélangé de sable. Ce sable ne paraît pas être dû à une fraude; M. *Buchner* croit qu'il y est apporté par le vent, lorsque la gomme laque est encore sur l'arbre, qu'elle s'en écoule et qu'elle est molle et gluante. En examinant de près ce sable dont il pouvait se procurer des quantités considérables, il a trouvé qu'il était composé de poussière plus ou moins grossière de roches très diverses; mais il renferme en outre des grains jaunes, pas très durs et plus ou moins gros, dont la quantité s'élève à un huitième de son poids environ. D'après l'analyse chimique, que

M. *Buchner* en a fait, ces grains sont de l'arsenic sulfuré, qui selon toute probabilité constitue un des éléments de la couche supérieure, pulvérulente et sablonneuse de la terre.

Or, comme toutes les contrées des Indes orientales qui fournissent de la gomme laque sont réputées pour leur climat malsain, qui produit une grande mortalité parmi les colons et n'épargne pas non plus les indigènes qui y sont accoutumés dès leur naissance, M. *Buchner* a tout lieu de croire que cette insalubrité est due à la poussière de sulfure d'arsenic que le vent agite dans ces contrées. Cette opinion mérite d'être prise en considération et cela, particulièrement par les savants anglais qui visitent des habitants de ces contrées, afin de se convaincre si elle est fondée.

Résine de gaiac. — On sait que la résine de gaïac bleuit par l'oxydation et que cette couleur disparaît sous l'influence d'agents réductifs. Il vaudrait la peine de faire des recherches sur l'opération chimique qui est en jeu dans cette métamorphose et dont les résultats ne seraient pas sans intérêt.

L'action seule de l'oxygène de l'air ne suffit pas pour la bleuir, il faut pour cela le concours du soleil. M. *Schœnbein* (1) a montré cependant que l'ozone la fait passer immédiatement au bleu, soit que l'ozone ait été préparé au moyen du phosphore et de l'air humide, soit qu'il ait été engendré par la combustion lente de l'éther autour d'un fil de platine incandescent. M. *Osann* (2) a remarqué qu'une dissolution alcoolique de gaïac, saturée de chlorure sodique, pour la rendre meilleure conductrice, bleuit rapidement autour du pôle positif d'un courant électrique, et qu'elle est un réactif tout aussi sensible que le mélange d'amidon et d'iodure potassique pour reconnaître la présence d'un courant électrique.

Résine de jalap. — La résine de jalap est fréquemment falsifiée avec de la résine de gaïac. Pour reconnaître cette fraude on met à profit le changement de couleur que cette dernière éprouve par l'oxydation. M. de *Smedt* (3) a remarqué que lorsqu'on dissout la résine falsifiée dans de l'alcool et qu'on ajoute à la dissolution quelques gouttes d'hypochlorite calcique, elle produit un précipité vert qui est appréciable lors même qu'elle ne contient que $\frac{1}{110}$ de résine de gaïac. On peut employer la même réaction pour reconnaître la même fraude dans d'autres résines et entre autres dans celle de scammoneum.

Résine de xanthorhoea hastilis. — M. *Stenhouse* (4) a examiné une résine connue en Angleterre sous le nom de yellowgum. Elle provient de l'Australie, et s'écoule de xanthorhœa hastilis, un arbre de la famille des

(1) Pogg. Ann., LXVII, 97, 99.

(2) Ibid., p. 372.

(3) Journ. de Pharm. et de Chimie.

(4) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 84.

liliacées, qui croît en grande abondance aux environs de Sidney. Elle se présente en grands morceaux, souvent réduits en poudre grossière par le transport, d'une couleur jaune rouge, semblable à celle de la gomme gutte, et dont la poudre est jaune verdâtre. L'odeur en est agréable, elle rappelle le baume de Tolu et est due à une petite quantité d'une huile volatile; elle fond facilement et répand alors une odeur plus forte. Elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique ne fournit pas de cristaux par l'évaporation. L'hydrate potassique la dissout en se colorant en brun foncé; lorsqu'on mélange la dissolution étendue et chaude avec de l'acide chlorhydrique et qu'on la filtre immédiatement, elle dépose par le refroidissement de l'acide cinnamique et de l'acide benzoïque bruns, qu'on peut décolorer en les soumettant à une nouvelle cristallisation dans l'alcool chaud : la matière colorante reste en dissolution. L'acide benzoïque ne s'y trouve qu'en faible quantité.

La réaction de l'acide nitrique sur cette résine produit une quantité si considérable d'acide nitropicrique, que s'il s'agissait de préparer cet acide sur une grande échelle, en vue, par exemple, d'utiliser le sel potassique contre les frissons, cette résine serait sans contredit la matière première qui en fournirait le plus et avec le moins de frais.

Soumise à la distillation à l'état isolé, cette résine produit une petite quantité d'une huile volatile neutre et légère, et une quantité assez considérable d'une huile pesante et acide, dont l'odeur rappelle la créosote. Lorsqu'on distille le produit sur une quantité suffisante d'hydrate potassique en dissolution, l'huile légère passe seule à la distillation; elle possède toutes les propriétés du cinnamène, produit de la décomposition de l'acide cinnamique et de l'acide benzoïque. L'huile pesante reste en combinaison avec la potasse; à l'état isolé, elle a les mêmes propriétés que l'acide phanolique (acide carbolique).

RÉSINE DE LA SURFACE DES FRUITS MURS. — M. *Berthémot* (1) a examiné le duvet blanc et cireux qui recouvre la surface des fruits charnus mûrs, plus particulièrement des poires, pommes, prunes et raisins et a trouvé qu'il est une espèce de résine.

Avant la maturité il est incorporé dans l'épiderme, mais lorsque les fruits sont mûrs il se trouve à la surface comme une couche de poussière.

Pour le recueillir, M. *Berthémot* pose avec soin, des prunes, par exemple, dans un entonnoir cylindrique, dont le tube pénètre dans un flacon, puis il y verse goutte à goutte de l'éther (privé d'alcool), qui en s'écoulant dissout et entraîne ainsi de haut en bas le duvet. Dès que ce dernier est enlevé la surface des fruits devient luisante.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 177.

La dissolution éthérée, après la distillation au bain-marie, laisse la résine sous la forme d'une masse terreuse blanche. L'alcool l'enlève aussi de la surface, mais il dissout en même temps une matière colorante, ordinairement rouge, et laisse après la distillation une dissolution visqueuse et trouble, qui finît cependant par se dessécher et laisser une masse terreuse. Lorsque l'éther contient de l'alcool, on obtient le même résidu visqueux.

Cette résine est incolore, pulvérulente, inodore et insipide; elle ne se ramollit ni ne s'agglutine sous l'influence de la chaleur, mais elle fond subitement à 250° et devient brune; par le refroidissement elle se prend en masse amorphe, friable et électrique par le frottement. A la distillation sèche elle produit une huile empyreumatique qui se fige dans le récipient et laisse un résidu charbonneux. Elle est insoluble dans l'eau et se dissout très bien dans l'alcool et dans l'éther. Elle se dissout en faible proportion dans les huiles grasses et les essences chaudes et se précipite à l'état pulvérulent pendant le refroidissement. Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique la dissout en devenant rouge pourpre; l'eau la précipite de cette dissolution, mais le précipité est couleur lie de vin. L'acide nitrique ne l'attaque que lentement; sous l'influence de la chaleur, l'acide se décompose et donne une dissolution orange, qui ne produit pas de cristaux par l'évaporation, mais qui laisse un acide amorphe. Par la saturation avec l'ammoniaque l'acide répand une odeur de musc et donne un sel amorphe.

ASSA-FOETIDA. — M. *Reinsch* (1) a rendu compte de quelques expériences sur l'assa-fœtida, et en particulier de la réaction de l'hydrate calcique, qui semblerait donner naissance à une combinaison d'une résine avec la chaux soluble dans l'eau et à une autre qui ne l'est pas. Ce qui en est parvenu à notre connaissance ressemble à un commencement de recherches analytiques, qui ont été interrompues et cependant publiées.

BAUME DE COPAHU. — M. *Oberdœrfer* (2) a fait observer que le baume de copahu, tel que le Mexique le livre au commerce, est beaucoup plus pâle et plus fluide qu'anciennement, de sorte que les anciennes données, surtout celle relative à la quantité d'huile volatile qu'il contient et qui est beaucoup plus considérable maintenant, ne se trouvent plus être exactes. Cette différence n'est cependant pas due à une falsification, mais à ce qu'on le tire d'arbres plus jeunes, ou bien de ce que, tout en étant mieux renfermé, il entre plus vite en circulation. Le baume de copahu plus pâle et plus liquide possède toutes les qualités du baume pur; la seule différence qu'il présente est de laisser quelques flocons blancs insolubles dans

(1) Jahrb. der Pharm., XII, 362.
(2) Archiv der Pharm., XLV, 172.

l'alcool, quand on le dissout dans ce véhicule, et qui après s'être portés à la surface, finissent par gagner le fond du vase et par durcir. La quantité en est très minime. Ce corps, qui paraît être une résine particulière, est fusible et brûle sans laisser de résidu ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais il se dissout dans l'huile de naphte.

STYROL OU CINNAMÈNE. — M. *E. Kopp* (1) a examiné les produits de la distillation du cinnamate cuivrique, et a trouvé qu'ils contiennent, outre de l'acide cinnamique, une huile volatile, qui, après avoir été convenablement purifiée, est parfaitement identique avec l'huile volatile que fournit le styrax liquide (Rapport 1846, p. 372). Elle a exactement la même composition, et produit avec le brome du bromure styrolique, avec l'acide nitrique, le nitrostyrol, et par la distillation, le métastyrol.

M. *Hempel* (2) a fait toutes les mêmes expériences à l'instigation de M. *Liebig*, et a obtenu les mêmes résultats; mais il a gardé un silence absolu sur celles de M. *Kopp*, qui ont été publiées dans les *Comptes rendus* du 22 décembre 1845, et de là dans le fascicule du mois de mars 1846, dans le *Journal für pr. Chemie* de M. *Erdmann;* tandis que M. *Hempel* a publié les siennes dans les *Annales* de M. *Liebig* du mois de septembre. C'est encore un fait à l'appui de ce que nous avons dit plus haut, p. 200, à l'égard d'une coutume de l'école de Giessen. M. *Hempel* a proposé de changer le nom de styrol contre celui de cinnamol. Cette proposition ne mérite aucune attention. Le nom de styrol est bien choisi pour désigner l'huile volatile du styrax liquide, et il ne doit pas être changé, quand bien même le styrol peut être produit artificiellement par la métamorphose d'autres substances.

MATIÈRES COLORANTES. — CARTHAME ; PRINCIPE JAUNE. — M. *Schlieper* (3) a étudié les principes colorants du carthame. Il a épuisé 4 livres de carthame par l'eau froide, mélangé la dissolution jaune avec de l'acide acétique, et l'a précipitée par un excès d'acétate plombique pour séparer les acides végétaux et l'albumine, qui produisent avec l'oxyde plombique des combinaisons insolubles. Après la filtration, il a saturé l'acide acétique libre par de l'ammoniaque caustique, et a obtenu la combinaison du principe jaune avec l'oxyde plombique, sous la forme d'un précipité abondant, floconneux et orange. Par la décomposition du précipité au moyen de l'hydrogène sulfuré, la matière colorante est restée en combinaison avec le sulfure plombique, et a dû en être extraite au moyen de la potasse, qui a donné une dissolution brun-foncé.

L'on a alors essayé de décomposer le précipité par l'acide sulfurique

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 280.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 316.
(3) Ibid., LVIII, 357.

dilué ; mais il faut avoir soin d'opérer autant que possible à l'abri du contact de l'air, parce que, sans cela, le principe colorant, qui a une tendance très prononcée à s'oxyder, brunit et produit un dépôt brun. L'acide sulfurique en excès a été ensuite précipité par de l'acétate barytique qu'on ajoutait goutte à goutte, et la dissolution a été évaporée dans une cornue jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu, mélangé avec de l'alcool anhydre, a précipité de la gomme et de l'albumine sous la forme d'un coagulum gris-jaune. Après avoir distillé la dissolution alcoolique jusqu'à consistance de sirop, on a repris ce dernier par l'eau, qui a laissé un dépôt brun et dissous le principe colorant, qui lui a communiqué une belle couleur jaune-foncé. Cette dissolution a une réaction acide ; elle se réduit, par l'évaporation, en une masse extractiforme, et forme un dépôt assez considérable lorsqu'on opère à l'air. L'on n'a point dit si l'on a essayé de l'évaporer dans le vide, ni si l'on a cherché à s'assurer si la réaction acide était due à l'acide acétique ou à un autre acide, ni si le principe jaune est lui-même un acide, ou bien si la réaction acide est due à la partie du dépôt qui se trouve encore dissous.

La combinaison plombique étant inaltérable à l'air, on a cherché, au moyen de l'analyse de cette dernière, à déterminer la composition du corps jaune. Dans ce but, on a mélangé la dissolution jaune avec de l'acide acétique, puis on a ajouté de l'acétate plombique qui a précipité le reste du dépôt brun sous la forme d'une matière brun-sale. La dissolution filtrée, qui est d'un jaune pur, a été saturée ensuite avec de l'ammoniaque caustique (mais l'on n'a pas indiqué l'essai qu'on lui a fait subir pour s'assurer qu'elle ne contenait point du tout d'acide carbonique), qui a précipité la combinaison du principe jaune avec l'oxyde plombique, en flocons volumineux jaune-foncé, qu'on a lavés, séchés à 100° et analysés :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	17,85	24	18,40
Hydrogène. . .	1,92	30	1,92
Oxygène. . . .	16,62	15	15,39
Oxyde plombique.	63,61	6	64,26

Le résultat du calcul ne s'accorde pas très bien avec celui de l'analyse ; mais M. *Schlieper* a fait observer qu'il n'avait en vue que de comparer le résultat avec celui de l'analyse de la combinaison du dépôt avec l'oxyde plombique, qui a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	38,42	24	38,75
Hydrogène. . .	3,21	24	3,23
Oxygène. . . .	28,95	13	28,01
Oxyde plombique.	29,42	1	30,01

Il paraîtrait, d'après cela, que 1 at. $C^{24}H^{30}O^{15}$ donne naissance à 1 at. $C^{24}H^{24}O^{13}$ en abandonnant 12 at. d'hydrogène et 4 at. d'oxygène, dont 4 at. d'hydrogène s'oxydent aux dépens de l'air.

PRINCIPE ROUGE ; CARTHAMINE. — Le carthame qui a servi à la préparation du principe jaune, ayant été délayé dans une dissolution de 1 p. de carbonate sodique dans 5 2/3 p. d'eau, de manière à en faire une bouillie qu'on fait macérer pendant quelques heures, et ensuite exprimé, a fourni une dissolution rouge et est resté lui-même d'un jaune sale. La dissolution claire a été saturée aussi exactement que possible par de l'acide acétique, puis on y a plongé du coton bien lavé, sur lequel le principe colorant s'est précipité, en vertu de la même affinité qui est en jeu dans la précipitation sur le charbon, sur le sulfure plombique et sur laquelle repose l'art de la teinture. L'alcali, qui est mis en liberté dans cette opération, met bientôt un terme à la précipitation, si l'on n'a pas soin de le saturer de temps en temps par quelques gouttes d'acide acétique. Au bout de vingt-quatre heures la matière colorante était entièrement précipitée, et la liqueur jaune-rougeâtre ne renfermait plus de carthamine. Après avoir lavé le coton, on l'a plongé dans une dissolution de 1 p. de carbonate sodique cristallisé dans 19 p. d'eau distillée, dans laquelle on l'a laissé macérer pendant une demi-heure dans un flacon bouché pour empêcher le contact de l'air. La dissolution limpide, qui était d'un rouge jaune foncé, a ensuite été décantée et légèrement sursaturée par de l'acide citrique, qui en a précipité de la carthamine d'un beau rouge cramoisi. Le précipité a été lavé une couple de fois par décantation ; mais dès que le sel est enlevé, la carthamine reste en suspension dans l'eau pure, et ne se laisse filtrer que difficilement à cause de sa tendance à traverser le papier. Pendant la dessiccation, elle s'attache fortement au papier, qui est ensuite recouvert d'une couche vert-foncé à reflets métalliques.

La carthamine n'est pas très soluble dans l'alcool ; cependant on a réussi à la détacher du papier au moyen de ce véhicule, puis on a distillé la dissolution, et l'on a achevé dans le vide l'évaporation du résidu rouge-noir. Pendant cette opération, la carthamine se dépose à la surface sous la forme d'une croûte vert-foncé et chatoyante, qui de temps en temps tombe au fond et est bientôt remplacée par une autre. L'eau-mère était orange ; après l'avoir décantée, on a pu laver facilement la carthamine jusqu'à ce que les eaux de lavage devinssent d'un rouge pur. Ces croûtes ont tout à fait l'aspect cristallin ; mais, à l'aide du microscope, on s'est assuré qu'elles sont amorphes. La carthamine sèche est une poudre grenue, vert-noir et compacte, qui acquiert l'éclat métallique par le frottement, et qui est rouge lorsqu'elle a été réduite en poudre fine. En couche très mince, elle offre, par réfraction, une belle couleur rouge-pourpre. Elle est très peu soluble dans l'eau et lui communique une couleur rouge ;

dans une dissolution saline, elle est complétement insoluble. Elle se dissout mieux dans l'alcool, et reste, après l'évaporation, sous la forme d'une pellicule d'un beau vert, à reflets métalliques. Elle est insoluble dans l'éther, mais elle se dissout en toutes proportions dans les alcalis caustiques et carbonatés, dont elle ne neutralise nullement les propriétés alcalines.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,90	14	56,75
Hydrogène. . .	5,61	16	5,40
Oxygène. . . .	37,49	7	37,85

L'acétate plombique produit dans la dissolution ammoniacale de la carthamine un précipité brun-foncé, qui renferme, dans différentes préparations, des quantités différentes d'oxyde plombique ; mais l'analyse par combustion a conduit à la même formule qu'on a obtenue pour la carthamine, savoir : $C^{14}H^{16}O^7$. Le sel plombique, qui a été analysé, renfermait 59,51 p. 100 d'oxyde plombique, résultat qui correspond assez exactement à la formule $2\dot{P}b + C^{14}H^{16}O^7$, qui paraîtrait confirmer dès lors l'exactitude du poids atomique adopté.

La carthamine, comme nous l'avons déjà dit, se combine avec les alcalis et l'eau de baryte, et forme des dissolutions qui restent alcalines. Les acides en précipitent de la carthamine inaltérée, si on les ajoute immédiatement après la dissolution. L'ammoniaque caustique, saturée par autant de carthamine qu'elle en peut dissoudre, produit ensuite avec les sels métalliques, des précipités qui sont des combinaisons de carthamine avec l'oxyde métallique : le précipité par le chlorure ferrique est brun, celui par le chlorure stanneux jaune-brun, et se dissout dans l'acide acétique, ainsi que dans l'eau-mère, sous l'influence de la chaleur ; mais la dissolution renferme de la carthamine altérée ; le chlorure mercurique y produit un précipité rouge, soluble dans un acide libre, et les sels cuivriques, un précipité brun presque noir, qui renferme de l'oxyde cuivreux et de la carthamine altérée par l'oxydation.

La catharmine est sujette à s'altérer extrêmement facilement :

1° *Sous l'influence de l'ébullition* dans l'eau ou l'alcool, elle se convertit en un corps jaune, qui est le même qu'on obtient dans le résidu après la distillation d'une dissolution alcoolique de carthamine. La dissolution dans laquelle la carthamine s'était déposée, a été concentrée par l'évaporation et abandonnée ensuite à elle-même pendant plusieurs semaines dans un vase ouvert ; pendant ce temps, elle a déposé une petite quantité de carthamine. La dissolution filtrée a ensuite laissé, après l'évaporation au bain-marie, une masse gommeuse brun-foncé, qui s'humectait

à l'air, qui laissait un faible résidu brun insoluble, quand on la reprenait par l'eau, et après chaque nouvelle évaporation, elle reproduisait un nouveau résidu insoluble, mais peu considérable.

Ayant acidulé la dissolution jaune avec de l'acide acétique, on l'a mélangée avec de l'acétate plombique, de manière à précipiter le dépôt brun dissous, qui se séparait sous la forme d'une combinaison plombique d'une couleur foncée, puis on l'a filtrée et on l'a précipitée par une dissolution d'acétate plombique mélangée avec de l'ammoniaque caustique. Le nouveau précipité était orange pâle; on l'a lavé, séché à 100° et analysé; voici le résultat de cette analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	51,40	14	51,53
Hydrogène . . .	4,59	14	4,29
Oxygène. . . .	44,84	9	44,18

Pour lui donner naissance, la carthamine a donc dû perdre 2 at. d'hydrogène par l'oxydation, et a absorbé en outre 2 at. d'oxygène de l'air.

2° La *carthamine combinée avec un alcali* se convertit à la longue en un autre corps jaune, qui renferme une plus forte proportion d'oxygène, et en un acide humique; cette altération est plus rapide au contact de l'air, mais on ne peut pas l'empêcher d'avoir lieu en mettant la dissolution à l'abri de l'air.

En exposant à l'air la dissolution de carthamine dans l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que la carthamine soit entièrement détruite, et en la mélangeant ensuite avec de l'acide acétique, l'on a obtenu un précipité brun-café floconneux, et une liqueur jaune qui renfermait un autre produit de métamorphose.

Le précipité brun, semblable à un acide humique, produisait avec les alcalis des combinaisons brunes et solubles, que les acides précipitaient. Après avoir été séché à 100°, il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	52,95	28	53,57
Hydrogène . . .	5,60	34	5,44
Oxygène. . . .	41,45	16	40.89

Il est probable que la composition doit en être représentée par $\dot{H}$ + $C^{28}H^{32}O^{15}$, en supposant que l'écart dans le carbone soit dû à une erreur d'observation. Pour donner naissance à cet acide, 2 at. de carthamine se sont assimilé 2 at. d'eau et 1 at. d'oxygène.

Le produit de métamorphose dissous dans la liqueur jaune a été débarrassé du précédent par une addition d'acétate plombique qui l'a séparé avec la couleur brune qui lui est propre, et ensuite on l'a précipité de la liqueur au moyen d'un mélange d'acétate plombique et d'ammoniaque

caustique, qui a produit de gros flocons jaunes, qu'on a lavés, séchés à 100° et analysés :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	49,20	28	49,12
Hydrogène . . .	4,02	28	4,09
Oxygène. . . .	46,78	20	46,79

Le sel plombique renfermait 70,34 p. 100 d'oxyde plombique, ce qui correspond assez bien à la formule $2\dot{P}b + C^{28}H^{28}O^{20}$. Ce corps résulte de l'oxydation de 4 at. d'hydrogène dans 2 at. de carthamine, $C^{28}H^{32}O^{14}$, et de l'absorption de 6 at. d'oxygène. Si on le considère comme formé de moitié moins d'atomes élémentaires, ou de $C^{14}H^{14}O^{10}$, il diffère de celui qui se forme par l'ébullition dans l'alcool, par 1 at. d'oxygène qu'il renferme de plus que ce dernier.

3° L'*acide sulfurique concentré* dissout la carthamine, en se colorant en rouge, et cette dernière ne peut pas en être précipitée par l'eau.

4° L'*acide sulfureux* dissout la carthamine; la dissolution est jaune et renferme de la carthamine altérée.

5° L'*acide nitrique* en est décomposé avec le concours de la chaleur, et produit une liqueur jaune, qui donne des combinaisons jaunes avec l'oxyde plombique.

Dans le Rapport 1844, p. 288, j'ai mentionné des expériences de M. *Preisser* sur la carthamine et la composition de cette dernière, et j'ai exprimé quelques doutes sur l'exactitude que m'inspiraient les données. M. *Schlieper* a examiné de près les données de M. *Preisser*, et a trouvé non seulement qu'elles sont erronées, mais qu'elles ressemblent tout à fait à une fiction. En traitant la combinaison plombique de carthamine par l'hydrogène sulfuré, l'on devrait obtenir, selon M. *Preisser*, une carthamine incolore, en vertu d'une réduction, et cette carthamine incolore devrait devenir rouge par l'oxydation à l'air. M. *Schlieper* a montré que cette combinaison plombique, par la décomposition au moyen de l'hydrogène sulfuré, produit une liqueur faiblement jaunâtre, qui ne renferme ni ne peut fournir trace de carthamine; mais, en revanche, que lorsqu'on traite le sulfure plombique par l'alcool ou le carbonate sodique, on peut en extraire de la carthamine, qui colore la dissolution en rouge. Les résultats analytiques de M. *Schlieper* ne se rapprochent en rien de ceux de M. *Preisser*.

M. *Doebereiner* avait observé que la carthamine produisait avec la soude un sel cristallisable et incolore. M. *Schlieper* n'a rien pu produire d'analogue, et croit qu'il n'existe aucune combinaison de ce genre. Le sulfure ammonique est sans action sur la carthamine, il ne la désoxygène nullement ni ne la rend incolore.

PRINCIPES COLORANTS DE LA GARANCE. — M. *Schiel* (1) a publié quelques recherches sur les principes rouges de la racine de garance (*rubia tinctorum*). La racine réduite en farine a été détrempée dans l'eau pendant deux jours, selon la méthode ordinaire, et a été exprimée après en avoir décanté la liqueur ; on a ensuite fait bouillir le tourteau à plusieurs reprises dans une dissolution d'alun concentrée. Les infusions filtrées déposaient pendant le refroidissement un précipité rouge-brun (rouge de garance, mélangé avec un produit de métamorphose humique et foncé, qui se forme à la longue dans la racine), qui a été recueilli sur un filtre, et la dissolution claire a été mélangée avec de l'acide sulfurique, qui en précipitait du pourpre de garance ; ce dernier se déposait au bout de vingt-quatre heures, d'une liqueur qui n'était que d'un rouge très peu intense.

POURPRE DE GARANCE. — Le pourpre de garance peut encore renfermer du principe rouge ; pour l'en séparer, on le dissout à l'aide de l'ébullition dans une dissolution d'alun concentrée, qui dépose pendant le refroidissement le rouge de garance si elle en contient. Au moyen de l'acide sulfurique, on précipite ensuite, de la dissolution filtrée, le pourpre de garance, qu'on traite d'abord par de l'acide chlorhydrique dilué et bouillant ; après l'avoir lavé avec de l'eau, on le dissout dans l'alcool, puis on sépare la majeure partie de l'alcool par la distillation, et l'on abandonne le résidu à l'évaporation spontanée. Pendant cette évaporation, le principe colorant se dépose, tandis que les matières étrangères qui peuvent l'accompagner restent en dissolution dans l'eau-mère. On reprend ensuite le dépôt par l'éther, dans lequel il se dissout, on chasse un tiers de l'éther par la distillation, et l'on abandonne le reste à l'évaporation spontanée, pendant laquelle le pourpre se dépose. Pour obtenir le principe colorant parfaitement pur, il faut encore répéter plusieurs fois le même traitement par l'éther.

L'on obtient par ce procédé un dépôt pulvérulent d'un rouge cerise vif. Sous l'influence de la chaleur, il fond et sublime, mais il semble éprouver un commencement d'altération. M. *Schiel* a placé du pourpre de garance dans un creuset de platine, qu'il a recouvert d'un entonnoir rempli de papier froissé, et qu'il a chauffé avec précaution dans un bain de sable à l'aide d'une lampe : le principe colorant sublimait et se déposait en cristaux rouge-cerise, d'une longueur de 2 1/2 centimètres. En faisant cette expérience dans un petit matras de verre, chauffé dans un bain d'huile, il s'est assuré que la sublimation a lieu à 225°. Le sublimé, aussi bien que la partie non sublimée, subit pendant cette opération un changement de composition. M. *Runge*, qui avait déjà observé que le pourpre de garance était sublimable ne l'avait toutefois point obtenu en cristaux.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LX, 71.

Le pourpre de garance est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et très soluble dans l'alcool et l'éther. Avec les alcalis il produit des dissolutions rouge-foncé, qui ne sont point violacées, et il en est précipité en flocons rouges par les acides.

Après avoir été desséché entre 115° et 120°, il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	56,709	28	57,418
Hydrogène. . .	3,430	20	3,348
Oxygène. . .	39,861	15	40,234

Pourpre de garance sublimé. — Quand on sublime le corps dont nous venons d'indiquer la composition, il reste toujours un résidu charbonneux, quelles que soient les précautions que l'on prenne, et le pourpre de garance se convertit en un autre corps, même avant que la sublimation soit achevée. Le nouveau corps produit, avec les alcalis, des dissolutions violettes, et le résidu aussi, de sorte qu'il paraît avoir éprouvé la même modification. Il est beaucoup moins soluble dans une dissolution d'alun qu'avant la sublimation.

Par l'analyse on l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	52,613	28	53,890
Hydrogène. . .	5,190	32	5,116
Oxygène. . .	42,197	16	40,994

M. *Schiel* a obtenu par le calcul le nombre 53,30 pour le carbone, ce qui fait croire qu'il a commis une erreur de calcul, ou bien qu'il y a une faute d'impression dans les chiffres qui ont servi de base au calcul. La composition centésimale théorique ne s'accorde donc pas très bien avec celle qui résulte de l'analyse. Mais en supposant l'accord plus parfait, il est évident que le sublimé est un corps différent et qu'il renferme 12 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène de plus, dus à une partie décomposée qui a formé de l'eau, de l'acide ou de l'oxyde carbonique ou tous les deux et qui a laissé un résidu de charbon.

Rouge de garance. — Le principe rouge est le corps qui se précipite pendant le refroidissement de la dissolution dans l'alun bouillant. Quand on fait bouillir ce précipité dans de l'alcool faible, mélangé avec une dissolution d'alun concentrée, le principe colorant se dépose en deux couches, dont la couche supérieure plus légère est rouge et peut être séparée à l'aide d'une pipette. En soumettant la couche inférieure, même plusieurs fois de suite, au même traitement, on obtient toujours deux couches, dont l'une est rouge et l'autre brune. Il paraît toutefois qu'elles renferment le même principe colorant, mais dans un état d'agrégation différent, selon la température à laquelle il se précipite. Lorsque la couche supérieure produit

avec la potasse caustique une dissolution d'une couleur violette pure, l'on est sûr qu'elle ne renferme plus de pourpre de garance. On la lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique dilué et bouillant, ensuite avec de l'eau, puis on la dissout dans de l'alcool bouillant qui laisse un résidu insoluble brun. On sépare l'alcool par la distillation, on redissout le résidu dans l'éther et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, jusqu'à ce que la majeure partie de la matière colorante se soit déposée; on fait alors égoutter l'eau-mère et l'on recommence le traitement par l'éther jusqu'à ce que le dépôt ait une couleur jaune pure.

Le dépôt est pulvérulent; il fond quand on le chauffe, et à 225° il sublime et se condense en aiguilles oranges. Il ne s'altère pas par la sublimation; il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Avec la soude et la potasse caustiques il produit des dissolutions violettes, et avec ces alcalis et l'ammoniaque carbonatés, des dissolutions rouges. La couleur n'en est pas altérée par l'hydrogène sulfuré, ni par des sulfhydrates. Il a conduit par l'analyse à la composition suivante :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	67,254	28	67,509
Hydrogène. . .	3,930	18	3,605
Oxygène. . .	28,816	9	28,886

Il passe à l'état de pourpre de garance en s'appropriant 2 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'eau, ou bien il est engendré par ce dernier, en vertu de la perte de ces atomes.

Ces deux principes colorants jouissent de la propriété commune de se dissoudre lorsqu'après avoir été humectés avec de l'alcool on ajoute de l'eau par petites portions.

Le pourpre de garance sec n'absorbe pas l'oxygène. M. *Schiel* avait introduit de l'oxygène et du rouge de garance dans une petite boule de verre, soufflée entre deux tubes effilés; en voulant ensuite sceller à la lampe l'une des extrémités, toute la masse a fait explosion. Comme la provision de ce corps était épuisée, il n'a pas pu chercher à se rendre compte de la cause de ce phénomène.

CAROTINE. — M. *Zeise* (1) a examiné le principe colorant des carottes (*daucus carota*). Pour le préparer on râpe des carottes de couleur foncée, on en exprime le suc, on filtre ce dernier, on le mélange avec 4 à 5 fois son volume d'eau, puis on ajoute de l'acide sulfurique, dilué de 10 parties d'eau, tant qu'il se forme un précipité, opération qui n'exige qu'une très petite quantité d'acide. On exprime le précipité, qui est composé d'albumine, de graisse et de carotine; ensuite on le fait bouillir pendant une heure ou 1 1/2 heure dans une solution de potasse pour saponifier la

(1) Œfversigt over det K. Danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger i Aaret 1846, p. 101.

graisse et l'on recueille sur un filtre la partie insoluble. Cette dernière renferme encore un sel terreux d'un acide gras, qu'on décompose par de l'acide sulfurique dilué avec le concours de la chaleur. L'acide sulfurique s'empare de la base et l'on enlève l'acide gras qui reste dans la carotine, en lavant celle-ci avec de l'alcool faible et ensuite avec de l'alcool fort. La carotine ayant été séchée, on la dissout dans le sulfide carbonique rectifié, qui produit une dissolution rouge de sang et laisse une matière étrangère insoluble. On sépare ensuite, par la distillation, une certaine quantité du sulfide carbonique; on mélange la dissolution concentrée avec de l'alcool et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Au fur et à mesure que le sulfide carbonique se volatilise, la carotine se dépose en cristaux très petits, mais d'une fort belle couleur rouge-cuivre, qu'on lave avec de l'alcool avant de les faire sécher. La carotine a une odeur faible, mais agréable; elle est plus pesante que l'eau. A 168° elle fond et se résout en un liquide rouge transparent qui se prend par le refroidissement en masse amorphe, résineuse et d'un rouge foncé. Elle éprouve une légère modification pendant cette opération. A 287° elle se détruit en dégageant très peu de gaz, une petite quantité d'une huile volatile, et en laissant un charbon volumineux.

Quand on la chauffe à l'air, elle s'enflamme et brûle sans laisser de résidu. La carotine cristallisée est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther et dans l'acétone. La carotine amorphe se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions, ainsi que celle dans le sulfide carbonique, la fournissent, après l'évaporation, à l'état amorphe et semblable à un vernis desséché. D'après l'analyse de M. *Zeise*, elle est composée de :

	At.	Calculé.
Carbone	5	87,753
Hydrogène	10	14,247

Elle est, par conséquent, isomère avec le grand nombre de corps qui sont des modifications polymériques de CH.

La carotine sèche n'absorbe pas le chlore; mais sous l'eau elle se combine avec ce dernier et donne naissance à un corps incolore, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans le sulfide carbonique et dans l'éther. Ces dissolutions le laissent, après l'évaporation, à l'état amorphe, incolore et résineux, qui ne présente pas trace de cristallisation.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX. — DIGITALINE. — M. *Kosmann* (1) a extrait de la digitale à petites fleurs (lutea de *Linné*) de la digitaline, en suivant la méthode proposée par M. *Homolle* (Rapport 1846, p. 413) et lui a trouvé les mêmes propriétés indiquées par ce chi-

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 382.

miste. Les plantes sur lesquelles il a opéré étaient en pleine floraison. Les feuilles fraîches d'une plante dont les fleurs étaient tombées et où la fructification avait commencé lui ont aussi fourni de la digitaline, mais cette dernière était mélangée avec un produit de métamorphose, qui possédait encore presque toutes les propriétés de la digitaline, mais qui était soluble dans l'eau. Après avoir décomposé le tannate digitalique par l'oxyde plombique, il a extrait la digitaline au moyen de l'alcool, qui a laissé, après l'évaporation, une masse grenue, blanc jaunâtre, qui attirait l'humidité de l'air et qui avait une saveur excessivement amère. L'éther ne pouvait en extraire qu'une très petite quantité de digitaline pure. L'eau, au contraire, la dissolvait facilement et laissait pour résidu de la digitaline inaltérée, sous la forme d'une poudre blanche. La dissolution laissait, après l'évaporation, une masse écailleuse jaune-blanc. Avec l'acide chlorhydrique elle produit la même couleur vert-émeraude que la digitaline, et un seul milligramme suffit pour amener le pouls de 75 à 50 battements par minute. M. *Kosmann* croit que cette métamorphose s'opère dans la plante pendant la fructification.

Je rappellerai à cette occasion les données de M. *Nativelle* (Rapport 1846, p. 415) sur la digitaline qu'il a préparée et qui ressemble tout à fait à ce produit de métamorphose. Je désire en outre attirer l'attention sur ce corps remarquable qui pourrait fort bien être une base végétale salifiable, quoiqu'on ait été empêché jusqu'à présent de le considérer de ce point de vue, parce que le traitement qu'on lui a fait subir par les acides était de nature à l'altérer. La précipitation par l'acide tannique n'est sans doute pas une preuve décisive, attendu que cet acide précipite un grand nombre d'autres corps ; mais M. *Homolle* avait déjà trouvé que sous l'influence de l'hydrate potassique et de la chaleur, il dégageait de l'ammoniaque. Comme remède, la digitaline est aussi remarquable que quelque autre remède que ce soit et mérite grandement sous ce rapport d'être analysée et une étude approfondie de ses propriétés chimiques.

Salicine dans la digitale pourprée. — M. *Kosmann* (1) a trouvé dans la digitale pourprée une autre matière, qui, d'après la description qu'il en donne, paraît devoir être de la salicine. Lorsqu'on fait bouillir la feuille avec une petite quantité d'eau et qu'on filtre l'infusion bouillante, elle dépose pendant le refroidissement des paillettes chatoyantes, qui deviennent visibles en agitant la liqueur froide au soleil. On l'obtient à la préparation de l'acide digitalique p. 175 ; lorsqu'après la précipitation par l'eau de Goulard, et la décomposition par l'hydrogène sulfuré, on extrait l'acide digitalique au moyen de l'alcool, il s'en dissout un peu et il reste une masse insoluble dans l'éther, qui cède ensuite à l'eau bouillante une

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série, II, 381.

matière brune et laisse pour résidu des flocons blancs, qui peuvent être purifiés par la cristallisation en les dissolvant jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant. Ce dernier dépose pendant le refroidissement des paillettes déliées, qui ont une saveur amère et qui offrent le chatoiement de la salicine quand on les fait bouillir dans l'eau; cette dissolution est précipitée par l'eau de Goulard. M. *Kosmann* considère ce corps comme une matière particulière et lui donne le nom masculin de *digitalin*.

ERGOTINE. — M. *Bonjean* (1) a fait des recherches sur l'ergot de seigle, dont il prépare et livre au commerce un remède très actif, sous le nom d'*ergotine soluble*, mais dont il n'a pas fait connaître la préparation. Il a montré que la matière à laquelle M. *Wiggers* a donné le nom d'ergotine (Rapport 1833, p. 327, éd. s.) et qu'il a aussi obtenue d'après la méthode indiquée par ce dernier, est entièrement dépourvue des propriétés médicinales qui distinguent l'ergot de seigle, lorsqu'elle a été convenablement purifiée. La matière active ne se trouve que dans l'extrait aqueux du seigle ergoté, qu'on obtient en épuisant ce dernier par l'eau froide, chauffant ensuite la liqueur à 60° pour coaguler l'albumine, filtrant et évaporant au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait. Cet extrait s'élève à 13 1/4 p. 100 du poids du seigle ergoté employé; il est brun-rouge, renferme de la gomme, du sucre et l'extrait de champignons semblable à l'extrait de chair ordinaire et fournit la moitié de son poids d'ergotine active, après un traitement convenable. M. *Bonjean* se réserve le privilége de la méthode qu'il emploie pour éloigner les éléments inactifs qu'il renferme.

L'ergotine privée autant que possible de ces matières étrangères, ce qui ne réussit jamais complétement, comme avec l'émétine brune, possède les propriétés suivantes : elle est amorphe, extractiforme; en masse elle est brune, en couche mince rouge de sang; elle est molle, elle a une odeur de rôti agréable et une saveur amère et mordicante. Elle est très soluble dans l'eau et donne une dissolution transparente d'un beau rouge; elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; une grande quantité d'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse concentrée. Comme remède elle est un calmant très efficace, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur sur des artères coupées, et elle produit sur la matrice les effets de contractions que l'on connaît, sans être le moins du monde vénéneuse, ce qui n'a pas lieu avec la poudre de seigle ergoté, dont le principe vénéneux est l'huile grasse particulière, p. 258, qui en est complétement séparée par la méthode de préparation de M. *Bonjean*.

LACTUCON. — Dans le Rapport 1842, p. 265, il a été question d'une matière cristallisable trouvée par M. *Pagenstecher* dans la laitue de jar-

(1) Traité théorique et pratique de l'ergot de seigle, etc., etc., par Jos. *Bonjean*. Turin, Bomba et success. 1845.

din, et dans le Rapport 1844, p. 294, d'une autre matière que M. *Aubergier* avait trouvée dans la même laitue. M. *Lenoir* (1) paraît en avoir trouvé encore une autre dans le lait desséché de la laitue vireuse. Il l'a appelée *lactucon*. Sur les bords de la Moselle on fait des incisions dans la laitue vireuse sauvage pour recueillir le lait, comme cela se pratique pour l'opium, et l'on trouve dans les pharmacies des bords du Rhin de petits cubes de 1/2 pouce de côté, bruns en dehors, blancs en dedans, qui sont le lait desséché. On écrase ces cubes, on les fait bouillir dans de l'alcool et l'on obtient par le refroidissement de la liqueur filtrée, une cristallisation verruqueuse, qu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool et du charbon animal, qui enlève la matière colorante et une matière amère. Après quelques cristallisations par le refroidissement l'on obtient ce corps à l'état de pureté.

Il constitue de petites aiguilles incolores, groupées en étoiles et qui se réunissent en forme de verrues lorsqu'il est moins pur. Le véhicule dans lequel il cristallise le mieux est l'huile de naphte. Il n'a ni odeur, ni saveur, et ne produit sur l'organisme aucun effet appréciable. Il fond entre 150° et 200° et se prend par le refroidissement en masse transparente comme du verre. Il passe à la distillation dans un courant d'acide carbonique ; mais lorsqu'on le distille dans une cornue qui renferme de l'air, il grimpe le long des parois, une partie se décompose et produit beaucoup d'acide acétique. Quand on le chauffe, il répand l'odeur du caoutchouc fondu. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau ; mais il se dissout assez bien dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Il est entièrement neutre et ne se combine pas avec d'autres corps. Le chlore est sans action sur lui. D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	81,18	40	81,12
Hydrogène. . .	10,91	64	10,78
Oxygène. . . .	7,91	3	8,10

Il diffère, d'après cela, de la bétuline par un équivalent d'hydrogène qu'il renferme de plus qu'elle.

ESENBECKINE. — M. *Winckler* (2) a examiné l'écorce de *esenbeckia febrifuga*, et y a trouvé outre l'acide quinovique, deux matières différentes, dont l'une est cristallisable et a été désignée par lui par *esenbeckine*.

1. Lorsqu'on traite l'écorce par l'éther, qu'on distille ensuite la plus grande partie de ce dernier et qu'on décante le reste, d'un caoutchouc

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 83.
(2) Buchner's Rep. 2e R., XLI, 314.

verdâtre qui se dépose pendant l'opération, on obtient après l'évaporation une masse grasse brun verdâtre, qui cède à l'alcool une matière amère, tandis que ce dernier laisse une graisse brun verdâtre et insipide. La dissolution alcoolique fournit après l'évaporation une masse amorphe, jaune pâle, d'où l'ammoniaque extrait de l'acide quinovique et laisse la matière amère pulvérulente et presque blanche. Cette matière a une saveur excessivement amère ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et reste, après l'évaporation de ces dissolutions, sous la forme d'une poudre terreuse, blanche et qui tache. Elle est parfaitement neutre.

2. Lorsqu'on épuise avec de l'alcool à 80 p. 100 l'écorce qui a été traitée par l'éther, et qu'on distille la dissolution au bain-marie, il reste une masse résineuse d'un brun jaune foncé. On a fait digérer ce résidu dans une dissolution concentrée de sulfate sodique, jusqu'à ce que celle-ci fût devenue brune et amère, puis on a décanté la dissolution et on l'a agitée à plusieurs reprises avec de l'éther froid. L'éther laissait après l'évaporation le même mélange d'acide quinovique et de matière amère dont il a été question plus haut.

Après avoir extrait ces derniers, on a évaporé la dissolution saline à siccité et l'on a repris le résidu par de l'alcool à 90 p. 100 qui devenait brun foncé; mais en traitant la dissolution par du charbon animal, on a pu la ramener à avoir une couleur jaune d'or. Après l'évaporation elle a laissé une masse amorphe et amère, presque blanche, qu'on a dissoute dans une plus petite quantité d'alcool fort et l'on a mélangé la dissolution avec de l'éther, tant que ce dernier la troublait. Le précipité s'est réuni sous la forme d'un sirop jaune brun qui après quelques jours était pénétré de cristaux, faciles à laver avec un mélange d'alcool et d'éther. C'est ce corps qui est l'ésenbeckine.

Ces cristaux sont de petites lamelles, analogues à l'amygdaline, d'une saveur amère très prononcée, mais pas désagréable. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils sont parfaitement neutres, ne se combinent pas avec d'autres corps et leur dissolution n'est précipitée ni par l'acide tannique, ni par les sels argentiques ou plombiques.

GLYCYRRHIZINE. — M. *Lade* (1) a fait de fort belles recherches sur le sucre de réglisse ou la glycyrrhizine, qui, ne pouvant pas entrer en fermentation, ne devrait pas mieux être rangée parmi les sucres que l'orcine. Il a épuisé la racine de réglisse avec de l'eau froide, évaporé la dissolution, filtré pour séparer un coagulum verdâtre, précipité la glycyrrhizine par l'acide sulfurique et pétri le précipité, d'abord dans de l'eau acidulée pour enlever l'eau-mère, puis dans de l'eau pure. Il a assez complétement réussi à enlever l'acide par les lavages à l'eau, pour qu'après avoir brûlé la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 224.

masse avec du carbonate calcique, la chaux ne contint pas trace de gypse. De cette manière, il a obtenu la glycyrrhizine exempte d'acide et de bases inorganiques, de sorte qu'elle laissait, après la combustion, à peine une trace de cend res.

La glycyrrhizine ainsi purifiée est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante; la dissolution dans cette dernière se prend par le refroidissement en gelée brune et transparente. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, qui laisse après l'évaporation une masse brillante, brune et transparente, qui produit une poudre jaune-brun, lorsqu'on la broie étant parfaitement sèche. Ces dissolutions rougissent fortement le papier de tournesol. Elle est complétement insoluble dans l'éther. La couleur brune ne peut pas être enlevée le moins du monde par le charbon animal, selon M. *Lade*, qui croit en conséquence que c'est sa couleur naturelle (1). Le charbon animal pur ne précipite pas la glycyrrhizine de ses dissolutions, mais lorsqu'elle contient des bases ou du phosphate calcique, elle se précipite sur le charbon et la dissolution devient incolore et insipide.

La glycyrrhizine, ainsi qu'on le savait auparavant, a une grande tendance à se combiner avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, et semblerait, en vertu de cette propriété, devoir être classée au nombre des acides plutôt que dans toute autre classe de substances végétales.

M. *Lade* prétend que la racine de réglisse la renferme sous la forme d'une combinaison avec l'ammoniaque et la chaux, qui est douée d'une plus grande solubilité dans l'eau que la glycyrrhizine pure et à l'état isolé. La cause de la précipitation par les acides est que l'acide s'empare de la base, et que la glycyrrhizine mise en liberté est presque insoluble dans de l'eau acidulée. La combinaison qu'elle forme avec l'acide est très peu stable et n'a pas pu être amenée à des proportions définies, parce que l'acide est complétement entraîné par les lavages à l'eau.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipitée par l'eau. Elle ne se convertit pas en sucre de raisin sous l'influence d'une digestion prolongée dans l'acide dilué.

L'analyse élémentaire de la glycyrrhizine a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,10	18	61,062
Hydrogène. . .	7,39	26	7,327
Oxygène. . . .	31,51	7	31,611

(1) Il convient de faire remarquer ici que cette glycyrrhizine brune est probablement un produit de métamorphose déterminé de la substance primitive, qui n'est certainement pas de cette couleur dans la racine récemment arrachée. M. *Vogel* et moi l'avons obtenue l'un et l'autre transparente et jaunâtre. Peut-être se trouve-t-elle à l'état incolore dans la racine.

Pour arriver à une appréciation plus exacte de ce résultat, la glycyrrhizine a été dissoute dans de l'alcool faible, la dissolution précipitée par de l'acétate plombique, le précipité lavé avec de l'alcool, et enfin séché et analysé. Voici la composition à laquelle il a conduit :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	37,46	18	37,596
Hydrogène . .	4,37	24	4,164
Oxygène. . .	18,37	6	16,683
Oxyde plombique	39,80	1	41,557

Ce résultat prouve que la composition de la glycyrrhizine à l'état isolé doit être représentée par la formule $\dot{H} + C^{18}H^{24}O^{6}$ (1).

Par une erreur de calcul inexplicable, M. *Lade* est arrivé à une proportion d'hydrogène plus faible que celle fournie par l'analyse, et a établi la formule $\dot{H}^{2} + C^{36}H^{44}O^{12}$; d'après cela, il aurait obtenu dans les deux analyses 1/2 p. 100 d'hydrogène de plus que le calcul n'en suppose, et en revanche trop peu de carbone. La raison pour laquelle il a obtenu trop peu d'oxyde plombique dans l'analyse est que le sel, pendant le lavage, cède une combinaison plus riche en oxyde plombique, et passe à l'état de sel acide.

En lavant le précipité plombique avec de l'eau au lieu d'alcool dilué, et en prolongeant les lavages à l'eau, tant que cette dernière dissolvait une combinaison plombique, on a obtenu pour résidu une combinaison dont l'analyse conduit à la formule $\dot{P}b\,C^{18}H^{24}O^{6} + \dot{H}\,C^{18}H^{24}O^{6}$, mais qui avait fourni 0,46 p. 100 d'hydrogène de trop, et 1,54 p. 100 de carbone de moins que la formule n'en exige. Ces deux combinaisons plombiques sont des poudres jaunes qui offrent le même aspect.

Il a obtenu une combinaison basique de glycyrrhizine et de chaux, en faisant bouillir avec du lait de chaux une infusion froide de la racine jusqu'à ce qu'elle ne dégageât plus l'odeur de l'ammoniaque. Cette combinaison est peu soluble dans la liqueur où elle se forme. Après l'avoir lavée, il l'a mise en suspension dans l'eau et y a fait passer un courant d'acide carbonique pour la décomposer. La dissolution ayant été filtrée et évaporée, on en a séparé le carbonate calcique qui s'était déposé, puis on l'a desséchée. Le résidu était une masse analogue au jus de réglisse, d'une saveur excessivement sucrée et complétement insoluble dans l'alcool. Toutefois l'on n'a pas pu obtenir une combinaison en proportions définies,

(1) L'analyse de M. *Vogel* (Rapp. 1843, p. 220) avait fourni 61,656 p. 100 de carbone, 7,667 d'hydrogène, et 30,667 d'oxygène, d'où il a calculé la formule $C^{16}H^{24}O^{6}$. Dans la combinaison plombique, il avait trouvé 41,589 p. 100 d'oxyde plombique, ce qui correspond très exactement à la formule que nous avons donnée dans le texte.

et il est probable que le résidu dont nous venons de parler était un mélange de la combinaison neutre avec la combinaison acide.

L'acide nitrique fait éprouver à la glycyrrhizine une métamorphose particulière (l'on n'a pas mentionné si l'acide nitrique se décompose avec dégagement d'oxyde nitrique). Après une ébullition de quelques moments, l'eau précipite de la dissolution un corps jaune-brun qui, lavé convenablement avec de l'eau bouillante et séché, forme une poudre jaune, légère, d'une saveur amère, et dont la réaction est acide. Il est peu soluble dans l'eau, cependant il lui communique une saveur amère; il se dissout dans l'alcool et en est précipité par l'eau; l'éther le dissout également. L'acide nitrique, dans lequel il se dissout, ne l'altère plus sous l'influence de l'ébullition, et l'eau le précipite de nouveau de cette dissolution. Quand on le chauffe, il se boursoufle, s'enflamme et brûle comme de la cire. Il se combine avec les alcalis, et donne des dissolutions jaunes-oranges, dont il est précipité par les acides. La combinaison avec la potasse produit, par double décomposition avec les sels terreux et métalliques, des combinaisons peu solubles, mais qui se dissolvent partiellement pendant les lavages. D'après l'analyse élémentaire, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	57,40	36	57,6
Hydrogène. . . .	6,00	46	6,1
Oxygène	36,60	17	36,3

Le résultat du calcul et la formule pourraient bien ne pas être exacts, attendu que les analyses ont fourni 0,1 à 0,6 p. 100 de nitrogène, qui a été confondu avec l'oxygène. Ce corps est évidemment un acide qui mérite un nom particulier et de faire l'objet d'une recherche plus approfondie.

ALOÈS. — M. *E. Robiquet* (1) a publié des expériences sur l'*aloë socotrina*. Il purifie de la manière suivante l'*aloétine*, qui est le principe actif et le principal élément de l'aloès. On extrait l'aloès avec de l'eau froide, on ramène la dissolution à la moitié de son volume, par l'évaporation, puis on ajoute un léger excès d'acétate plombique, qui fait naître un précipité coloré composé d'oxyde plombique combiné avec de l'acide tannique, de l'acide ulmique et parfois de l'albumine. On verse ensuite dans la dissolution filtrée une dissolution d'acétate plombique mélangée avec de l'ammoniaque caustique; celle-ci précipite une combinaison jaune-orange d'aloétine et d'oxyde plombique, qu'on lave à l'abri des rayons du soleil, qui lui communiqueraient une teinte verdâtre, et qu'on décompose ensuite dans l'eau par de l'hydrogène sulfuré. L'aloétine mise en liberté forme avec l'eau une dissolution incolore, qu'on évapore dans le vide, et qui laisse pour résidu un vernis diaphane faiblement jaunâtre, qui se détache

(1) *Journ.* de Pharm. et de Chim., x, 167, 241.

en écailles amorphes, presque incolores. Cette aloétine brûle sans résidu, se dissout très bien dans l'eau et dans l'alcool, et peu dans l'éther. Ces dissolutions possèdent la saveur et les propriétés médicinales connues de l'aloès.

En se fondant sur des expériences dont il n'a pas communiqué les détails, il l'envisage comme étant composée de $C^6H^{28}O^{10}$.

La dissolution aqueuse d'aloétine se colore peu à peu en brun ; cette altération est assez lente, et l'on peut facilement saisir le moment où la teinte a atteint son maximum d'intensité; on évapore alors la dissolution, et l'on obtient le produit brun, qui n'a toutefois pas été examiné. Si l'on prolonge l'action de l'air pendant quelques mois, la dissolution devient rouge-pourpre, et laisse après l'évaporation un résidu de même couleur. Ce résidu n'a pas non plus été examiné. Ces deux produits se trouvent tout formés dans l'aloès du commerce.

M. *Robiquet* s'est occupé plus spécialement des produits de métamorphoses de l'aloès.

1° *Par l'acide nitrique.*— Dans le Rapport 1842, p. 270, il a été question de l'acide chrysammique, acide remarquable produit par l'acide nitrique, et de quelques expériences de M. *Schunck* (Ibid., p. 275) sur la réaction de l'ammoniaque caustique sur cet acide. M. *Robiquet* a cité quelques faits dans le but d'expliquer cette réaction, savoir :

a) Le bichrysammate ammonique se convertit sous l'influence de l'ammoniaque froide en un amidate ammonique neutre, qu'il a appelé chrysammamate d'ammoniaque, et qui doit être composé de :

1 atome de chrysammate ammonique .	$\dot{A}m + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}C^{15}H^2N^2O^7$.
1 atome de chrysamide	$\bar{N}\bar{H}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}C^{15}H^2N^2O^7$.

M. *Robiquet* donne la formule $(C^{30}H^{12}N^{10}O^{25}) + \bar{N}\bar{H}^3$, qui ne peut pas être exacte.

b) Quand on chauffe ce sel à 100°, il perd 1 atome d'ammoniaque et laisse l'acide hydraté : $\dot{A}m$ dans le premier terme est converti en $\dot{\bar{H}}$. Il a appelé cet acide *acide chrysammamique*, mais il n'est entré dans aucun détail sur ses propriétés, probablement parce qu'il a cru qu'elles avaient été décrites dans le mémoire de M. *Schunck.*

c) L'acide chrysammamique, sous l'influence de bases et d'acides puissants, reproduit l'acide chrysammique et de l'ammoniaque, et enfin

d) Lorsqu'on fait bouillir l'acide chrysammamique dans de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique dilués, il donne naissance à un corps composé de $C^{30}H^4N^8O^{25}$, qu'il a appelé *chrysammalide*, et qui se produit aussi lorsqu'on fait bouillir l'acide chrysammique avec des acides puissants. (Ces détails ne se trouvent pas dans le journal cité en note.)

2° *Par la distillation sèche avec la chaux.* — Aloïsol. — Quand on chauffe progressivement dans une cornue, munie d'un récipient tubulé bien refroidi, un mélange de 2 parties d'aloès pulvérisé avec 1 partie de chaux vive également pulvérisée, il se dégage, en commençant, beaucoup de gaz inflammables et une huile. Il se forme de l'eau, qui éteint la chaux, et dès qu'on aperçoit des fumées blanches, il faut enlever le feu, parce que la chaleur qui est développée par l'hydratation de la chaux est suffisante, pendant assez longtemps, pour la marche de l'opération; lorsque cette dernière se ralentit, on rajoute du feu avec précaution. Quand le fort dégagement de gaz s'arrête, il ne passe que de l'huile à la distillation; l'on entretient le feu de manière que l'huile s'écoule goutte à goutte, et dès que le fond de la cornue rougit, il ne vient plus d'huile, qui est le produit principal, bien qu'on n'en obtienne que 1 pour 100 du poids de l'aloès employé.

Il a appelé cette huile *aloïsol.*

Telle que cette opération la fournit, elle n'est pas encore pure. L'on introduit le produit de la distillation dans un flacon que l'on bouche bien. Au bout de douze heures l'huile surnage sur une couche d'eau, sous laquelle se trouve une petite quantité d'une autre huile plus pesante, qui n'est plus volatile.

On sépare l'aloïsol, on l'agite avec de l'eau de baryte, pour enlever un acide avec lequel il est mélangé et qui se forme au contact de l'air aux dépens de l'huile. On le sèche ensuite sur du chlorure calcique dans un flacon bouché, puis on le soumet à une nouvelle distillation dans une cornue remplie au préalable d'hydrogène et dans un faible courant d'hydrogène. Le liquide qui passe pendant que le point d'ébullition se maintient à 130°, est de l'aloïsol pur; le produit qui vient ensuite est moins pur. Pour le conserver il est nécessaire de l'introduire dans des tubes de verre pleins et scellés à la lampe.

L'aloïsol est incolore ou légèrement jaunâtre; l'odeur en est pénétrante et rappelle à la fois l'alcool amylique et l'essence d'amandes amères. Il bout à 130°; la pesanteur spécifique en est 0,877 à + 15°; il se solidifie à — 20°; il est complétement insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. A 0° et à une température inférieure, il absorbe le gaz ammoniac et l'abandonne de nouveau à quelques degrés au-dessus. La dissolution alcoolique, mélangée avec du nitrate argentique, ne tarde pas à réduire l'argent à l'état métallique, sous l'influence d'une douce chaleur. D'après l'analyse, il est composé de (C=75,0, H=12,5):

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,54	8	61,54
Hydrogène. . .	7,68	12	7,69
Oxygène	30,78	3	30,77

M. *Robiquet* n'a pas fait observer que cette composition est aussi celle de l'acide subérique anhydre.

Métamorphose de l'aloïsol aux dépens de l'air.

ACIDE ALOÏSOLIQUE. — Dans un flacon, au fond duquel se trouve une couche d'une dissolution de potasse, on introduit de l'eau au moyen d'un entonnoir dont le bout du tube est recourbé vers le haut, de manière à pouvoir recouvrir la potasse d'une couche d'eau dont la partie supérieure ne contienne pas trace de potasse; on verse ensuite par-dessus une couche d'aloïsol qu'on laisse en contact avec l'air. Il se forme bientôt un corps oléagineux rougeâtre qui coule à travers l'eau où il est dissous par la potasse. L'aloïsol passe en entier à l'état de ce nouveau corps qui est un acide que M. *Robiquet* a appelé *acide aloïsolique*. Le même acide se forme aussi lorsqu'on traite dans l'eau l'aloïsol par le chlore ; il ne se produit en outre que de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, l'acide aloïsolique se précipite au fond du vase à mesure qu'il se forme. Les acides le précipitent de sa combinaison avec la potasse.

Cet acide est un liquide oléagineux, brun-rouge, qui a l'odeur du castoréum ; il n'est pas volatil et se décompose à 250° en entrant en ébullition. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est un acide faible ; la potasse qui en est saturée conserve une réaction alcaline ; le carbonate potassique le dissout sans effervescence et se convertit en bicarbonate. Les sels qu'il forme sont amorphes. Le sel barytique est blanc et terreux, et a cependant une réaction acide. Après la dessiccation complète des sels dans le vide, l'éther enlève l'acide aux bases. Il n'a pas été analysé.

Ce que nous venons de dire semble prouver que l'acide aloïsolique ne devrait point avoir le nom d'acide, mais qu'il appartient plutôt à la catégorie des matières neutres qui se dissolvent dans les alcalis. Mais M. *Robiquet*, se fondant sur des raisons insuffisantes, voulait que son aloïsol fût un aldéhyde et que, comme tel, il pût donner lieu à l'acide de ce dernier. Ce corps éprouve une altération ultérieure sous l'influence de l'air et finit par devenir poisseux.

3° *Par l'acide chromique* dans l'eau, la réaction est très vive : il se dégage de l'acide carbonique, qui entraîne de la vapeur d'eau et un peu d'essence d'amandes amères, et l'on obtient une masse poisseuse qui renferme le soi-disant acide aloïsolique et une résine orange.

4° *Par le chlore.* — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée d'aloès dans de l'eau, il se forme successivement plusieurs produits différents : les bulles de gaz se recouvrent d'abord d'une membrane de flocons jaunes, qui ne tardent pas à se réunir et à gagner le fond du vase. Ils n'ont pas été examinés. Quand la formation de ces flocons s'est arrêtée, la liqueur devient de plus en plus verdâtre

sous l'influence du courant de chlore, le précipité prend la même couleur, et au bout de vingt-quatre à trente-six heures, le tout est dissous et converti en acide chlorhydrique, acide carbonique et acide oxalique.

Si l'on arrête le courant de chlore lorsque la couleur verte du précipité a atteint son maximum d'intensité, qu'on lave le précipité avec de l'eau, puis avec de l'alcool froid, qui dissout une résine brune, et qu'on le traite ensuite par l'alcool bouillant, ce dernier dissout une matière qu'on peut obtenir à l'état cristallisé et laisse sur le filtre une masse bleu-rougeâtre, qui est composée de gypse, coloré en bleu par de l'albumine, dans la modification bleue que produit l'acide chlorhydriqne.

L'alcool ayant été séparé en grande partie par la distillation, dépose des cristaux aciculaires, qui deviennent incolores par des lavages avec l'alcool froid et qui sont une combinaison de carbone, de chlore et d'oxygène, que M. *Robiquet* a désignée par *chloraloïle*.

On obtient ce corps en aiguilles déliées, incolores et soyeuses ; il fond à 130° et se prend par le refroidissement en parallélipipèdes. Il entre en ébullition à 155°, passe sans altération à la distillation, mais la majeure partie cristallise dans le col de la cornue. Il est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid. Une dissolution alcoolique bouillante et concentrée se prend par le refroidissement en masse gélatineuse formée d'aiguilles enchevêtrées. Il se dissout aussi dans l'alcool bouillant. M. *Robiquet* a annoncé qu'il est composé de $C^{13}Cl^{2}O^{5}$, mais il n'a point exposé les résultats analytiques, et que sous l'influence de l'hydrate potassique et de l'ébullition il se convertit en chlorure potassique et carbonate potassique. On ne peut pas se rendre compte de cette réaction, à moins de supposer qu'il se dégage de l'hydrogène en abondance, ce qui n'a point été signalé. Ce corps se dissout dans l'ammoniaque et produit une dissolution jaune qui passe ensuite au rouge et d'où les acides précipitent un corps jaune modifié; mais après l'évaporation de la dissolution ammoniacale, il ne reste que du sel ammoniac. La dissolution de ce corps dans l'eau de baryte est rouge-pourpre ; mais cette couleur disparaît pendant l'évaporation tandis qu'il se dépose du chlorure barytique.

Il paraît que M. *Robiquet* ne s'est pas aperçu que toutes ces métamorphoses sont en contradiction évidente avec la composition qu'il en a donnée.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une dissolution d'aloès dans de l'alcool de 0,80 D, le liquide se sépare finalement en deux couches, dont la couche supérieure est une dissolution alcoolique des produits de métamorphoses ordinaires de l'alcool par le chlore, et dont la couche inférieure est une masse poisseuse d'une demi-fluidité et orange qui retient opiniâtrément une partie des produits de la couche supérieure. On arrête l'opération lorsque la dissolution est devenue orange-pâle ; alors on chauffe cette

dernière à 60 ou 80° dans un vase ouvert pendant deux heures, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde et l'éther acétique en soient chassés, et l'on ajoute deux volumes d'eau qui précipite une résine orange, qu'on lave et qu'on fait bouillir avec de l'eau. Pendant l'ébullition il se dégage encore un peu d'acide chlorhydrique, et la résine reste en suspension dans le liquide.

On filtre enfin le liquide bouillant, qui dépose pendant le refroidissement une poudre cristalline fine et jaune, que M. *Robiquet* a appelée *chloralise*. Pour la purifier on la lave avec de l'eau, on la sèche, puis on la lave avec de petites quantités d'éther froid, et on la redissout dans l'alcool bouillant, qui la dépose ensuite en aiguilles jaune de soufre, soyeuses, flexibles et inodores.

Ce corps fond à 70° sans s'altérer ; à 180° il se boursoufle et devient rouge-brun, et enfin à 200° il se détruit complétement en produisant de l'acide chlorhydrique et une huile brune. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, et très peu soluble dans l'éther bouillant. Il lui attribue la composition exprimée par la formule $C^{10}H^{8}Cl^{2}O$. Il se dissout dans les acides et dans les alcalis et est décomposé par les uns et les autres. Par l'ébullition prolongée avec la potasse il se convertit en chlorure et carbonate potassique, métamorphose tout aussi contradictoire avec la formule que celle du corps précédent.

La résine jaune est soluble dans l'alcool, l'éther et la potasse. L'acide nitrique la rend rouge d'abord, la dissout ensuite à l'aide de l'ébullition, la couleur disparaît et elle se convertit en acide carbonique et acide formique.

Ce travail semble avoir été exécuté par un débutant dans la carrière chimique, et comme tel il n'est pas sans mérite.

Produits de la fermentation. — Ferment. — M. *Lüdersdorff* (1) a fait quelques expériences dans le but de résoudre définitivement la question de savoir si le ferment est un corps organisé qui ne détermine la fermentation qu'autant qu'il est entier. Il a broyé pendant une heure sur une plaque, avec une molette, 1 gramme de ferment frais, jusqu'à ce que toutes les cellules fussent détruites, et avait exposé pendant ce temps un autre gramme de ferment à l'air sur une autre plaque. Cela posé, il les a mélangés chacun séparément avec 1 p. de sucre de raisin et 10 p. d'eau, et les a placés à une température de + 35°. Le ferment qui avait été broyé n'a pas produit trace de fermentation, tandis que celui qui était entier avait converti tout le sucre en alcool au bout de quarante-huit heures. Si cette question n'eût pas été déjà résolue auparavant, le résultat de cette expérience aurait paru décisif.

(1) Pogg. Ann., LXVII, 408.

M. *Scherer* (1) a fait à ce sujet quelques objections, qu'il a tirées de la mère-vinaigre, dont la membrane celluleuse n'est pas le corps qui excite la fermentation acide, ce qui, du reste, ne prouve rien. Les chimistes allemands se tiennent en général plus au courant de la science.

M. *Mulder* avait déjà donné la solution de la question par deux fort belles expériences (Rapport 1845, p. 420). L'une de ces expériences consistait à extraire au moyen d'eau tiède la matière qui, dans le ferment, excite la fermentation, et à mélanger la dissolution filtrée avec une dissolution de sucre de raisin, qui entrait en pleine fermentation. Après avoir extrait de cette manière la matière protéique, les cellules de ferment étaient entières et ne pouvaient cependant en aucune façon exciter la fermentation d'une dissolution de sucre. L'autre expérience consistait à arroser du ferment avec une dissolution de sucre concentrée, à une température où la fermentation n'a pas lieu. Dans cet état de choses, l'exosmose était facilitée et le sucre s'échangeait plus rapidement contre le contenu des cellules de ferment. La dissolution sucrée se convertissait ainsi en un ferment liquide qui, ayant été filtré et dans les conditions convenables, faisait entrer en fermentation une nouvelle portion de sucre. Il est donc bien évident que l'organisation des cellules ne joue aucun rôle dans la fermentation. Maintenant il reste encore à expliquer pourquoi, dans l'expérience de M. *Lüdersdorff*, le ferment qui avait été broyé pendant une heure à l'air, avait perdu la propriété de déterminer la fermentation.

Fermentation visqueuse. — M. *Calvert* (2) a fait observer que, depuis que les brasseurs en France emploient le sucre d'amidon ou glucose dans la fabrication de la bière, il arrive souvent que la fermentation ne s'accomplit pas entièrement et que la bière tourne à l'huile. Il a trouvé que la cause en est dans une petite quantité d'acide sulfurique dont le sirop d'amidon renferme $\frac{1}{60000}$ à $\frac{1}{80000}$. On n'ignorait pas que l'acide sulfurique avait la faculté d'empêcher la fermentation ; il a donc fait deux mélanges avec des matériaux purs et a ajouté à l'un deux $\frac{1}{75000}$ d'acide sulfurique libre : tous deux sont entrés en fermentation, mais le second produisait dans le même temps moitié moins d'acide carbonique que le premier. M. *Calvert* a cité quelques recommandations pour éviter cet inconvénient. La plus simple de toutes est, selon moi, de dissoudre du tartre cru jusqu'à saturation dans du carbonate potassique, et de neutraliser l'acide sulfurique par une quantité convenable de cette dissolution ; le sel acide qui se précipite ne gêne nullement la fermentation.

Fermentation du vin. — M. *Liebig* avait proposé de perfectionner la fermentation du vin, en le faisant fermenter dans les mêmes conditions

(1) Pogg. Ann., LXIX, 157.

(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 92.

qu'on observe pour la fabrication de la bière de Bavière. MM. *Oppmann* et *Schubert* ont essayé de suivre ce conseil et ont obtenu un résultat très inférieur, qui a été publié par un tiers dans une gazette, bavaroise (*Landbote*), où l'on avait ajouté que M. *Liebig*, à l'égard de la science, s'abandonnait d'une manière étrange à sa fantaisie effrénée. M. *Liebig* a répondu (1) à cela, avec la causticité qui lui est particulière, que les expériences de ses contradicteurs avaient été faites avec négligence et sans aucune connaissance de la chose (liederliche und ohne alle Kenntnisse angestellt). On n'a pas de peine à saisir la force de raisonnement de termes aussi énergiques, surtout si on y ajoute que M. *Liebig* a fait observer à M. *Schubert*, qui avait fait ses expériences en petit, qu'il aurait obtenu un résultat tout différent s'il avait couvert avec du *papier* l'ouverture du vase dans lequel il opérait.

M. *Crasso* (2), en opérant sur une plus grande échelle, et en suivant la méthode de fabrication de la bière de Bavière, a trouvé que lorsque la vinification s'effectue dans un vase à large ouverture et muni d'un couvercle, on obtient du vin aussi bon que par la méthode ordinaire.

Bière. — M. *Bley* (3) a communiqué des analyses de quelques bières allemandes : les détails des résultats sont plutôt du ressort de la technologie. Dans les différentes espèces de bières il a trouvé 0,95 à 9,5 p. 100 d'alcool ; le plus grand nombre en renferme 5 à 8 p. 100. L'extrait de malt s'élève à 4,3 à 9,6 p. 100. La bière la plus riche en alcool était celle de la brasserie du château de Ballenstedt, qui renfermait 9,5 p. 100 d'alcool, 5,46 p. 100 de malt, 0,119 d'acide carbonique et 0,0052 p. 100 d'acide acétique.

Matières solides du vin. — M. *Filhol* (4) a déterminé la quantité du résidu que laissent plusieurs vins français après l'évaporation à siccité. Ce résidu s'élève à 22 à 24 grammes par litre de vin. Dans un vin il a obtenu 25 grammes de résidu et dans un autre 28 grammes. Un petit nombre de vins donnaient moins de 21 grammes de résidu, mais aucun moins de 19 grammes.

Découvrir de petites quantités d'alcool. — M. *R. D. Thomson* (5) a indiqué une méthode pour s'assurer si un liquide renferme de l'alcool, dans la supposition que la quantité en soit assez faible pour ne pas pouvoir être appréciée par d'autres moyens. Si le liquide est acide, on le neutralise par du carbonate sodique, puis on en sépare un tiers par la distillation.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 118.
(2) Ibid., LIX, 359.
(3) Archiv. der Pharm., XLVI, 146.
(4) Journ. de Chim. méd., 2e sér., II, 436.
(5) Chemical Gazette, no 101, p. 11.

On mélange ensuite le produit de la distillation avec un peu d'acide chromique, ou à défaut de ce dernier avec du bichromate potassique et quelques gouttes d'acide sulfurique. Une goutte d'alcool dans une once d'eau réduit l'acide chromique et l'alcool se convertit en aldéhyde, facile à reconnaître à son odeur particulière.

PRÉPARATION DE L'ÉTHER. — M. *Boissenot* (1) a fait connaître une modification très avantageuse dans l'appareil de *Soltmann* pour préparer l'éther en courant continu. Au lieu d'une cornue il emploie un ballon d'une grandeur convenable, dont le col est fermé par un bouchon donnant passage à deux tubes. L'un de ces tubes amène l'alcool dans le mélange acide chauffé à 160°, et l'autre, qui sert à éconduire les vapeurs d'éther, ne pénètre dans le bouchon que jusqu'à sa surface inférieure et est assez long pour conduire les vapeurs dans la chambre voisine, où se trouve le réfrigérant et où l'on recueille l'éther. Par ce procédé on est complétement à l'abri de l'inflammation de l'éther, qui peut avoir lieu facilement lorsqu'on ne prend pas assez de précautions en entretenant le feu du fourneau qui chauffe le bain de sable dans lequel repose le ballon. Un thermomètre qu'on introduirait par un troisième trou dans le bouchon jusque dans l'acide, et qui servirait à régulariser le feu, serait un perfectionnement essentiel et facile à apporter à cet appareil.

SULFITE ÉTHYLIQUE. — MM. *Ebelmen et Bouquet* (2) ont préparé la combinaison d'acide sulfureux et d'oxyde éthylique qui était encore inconnue. On mélange du chlorure sulfurique peu à peu avec de petites portions d'alcool anhydre, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique et que du soufre se précipite, puis on distille le mélange après y avoir introduit un thermomètre. A 80° il ne passe que de l'alcool et de l'acide chlorhydrique; après cela, la température s'élève considérablement, et lorsqu'elle est arrivée à 150° on change de récipient et l'on continue la distillation jusqu'à 170°, température à laquelle il ne reste que du soufre fondu. On soumet ensuite le produit à de nouvelles distillations jusqu'à ce qu'il bouille d'une manière constante à 160°.

Cet éther est incolore, doué de l'odeur de la menthe et d'une saveur qui, fraîche au premier moment, devient brûlante et sulfureuse; la pesanteur spécifique en est 1,085 à 16°, et 1,106 à 0°. Il ne se laisse allumer que difficilement, et brûle avec une flamme bleue qui répand l'odeur de l'acide sulfureux. Le point d'ébullition constant est 160°. Il est insoluble dans l'eau, mais cette dernière le convertit à la longue en alcool et acide sulfureux. Il est très soluble dans l'alcool et en est précipité par l'eau, mais il ne tarde pas à se décomposer. Il se décompose même sous l'in-

(1) Journ. de Chim. méd., 2e série, II, 538.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 66.

fluence de l'humidité de l'air. Les alcalis le décomposent immédiatement. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^{10}O + \ddot{S}$. Le chlore le décompose et donne naissance à du bi-acichloride sulfurique et à l'aci-quintichloride oxalique, qui forment ensemble un liquide oléagineux, qui en est séparé par l'eau. La décomposition est donc la même que si les éléments étaient isolés.

PHOSPHITES ÉTHYLIQUES DOUBLES. — Dans le Rapport précédent, p. 420, j'ai rendu compte des expériences de M. *Würtz* (1) sur le biphosphite éthylique; depuis lors, il a décrit quelques sels doubles que forme ce sel.

Le *sel potassique* est un sirop incristallisable.

Le *sel barytique* se réduit par la dessiccation dans le vide en une masse blanche et amorphe, facile à pulvériser, mais qui est déliquescente. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais l'éther, qui ne le dissout pas, le précipite de la dissolution alcoolique. Le sel sec peut être conservé, mais la dissolution aqueuse se décompose peu à peu en biphosphite barytique, qui cristallise, et en alcool.

Le *sel plombique* cristallise en petites lames brillantes, douces au toucher, solubles dans l'eau et l'alcool, et insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse se décompose comme celle du sel barytique.

Le *sel cuivrique* est une masse bleue déliquescente, qui, à la longue, met du cuivre métallique en liberté.

BORATE ÉTHYLIQUE. — Dans le Rapport 1845, p. 438, j'ai rendu compte de la découverte du biborate éthylique par M. *Ebelmen* (2). Depuis lors, il a découvert, avec M. *Bouquet* (3), d'autres combinaisons qui offrent des proportions différentes. Ils préparent le surchloride borique gazeux en faisant passer du chlore sec sur un mélange d'acide borique et de poussière de charbon, chauffé au préalable au rouge vif, dans un tube de porcelaine, dans lequel ils portent le mélange à l'incandescence. Le chlore se convertit si facilement en surchloride borique, qu'il ne s'échappe point de chlore libre par l'autre extrémité du tube, tant qu'il se trouve suffisamment d'acide borique dans le tube de porcelaine. Le surchloride est mélangé avec de l'oxyde carbonique; on le fait passer dans de l'alcool anhydre, qu'on refroidit à l'extérieur avec de la neige ou de la glace. Au bout d'un certain laps de temps, qui dépend de la quantité d'alcool employée, ce dernier se sépare en deux couches, dont la couche supérieure est du borate éthylique, et dont la couche inférieure, qui est jaune, est de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique. Il faut avoir soin de ne pas

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 218.
(2) Ibid., p. 129.
(3) Ibid., XVII, 54.

pousser l'opération jusqu'à ce que le surchloride borique soit accompagné de chlore libre. On mélange ensuite la couche supérieure avec un peu d'alcool anhydre, et on la soumet à la distillation, avec un thermomètre qui y plonge. Au commencement, il passe de l'alcool fort acide, puis le point d'ébullition s'élève rapidement à 115° : on change alors le récipient et l'on continue la distillation jusqu'à 125°. A cette température, la majeure partie du liquide a passé à la distillation, et le résidu, dans la cornue, se prend par le refroidissement en masse vitreuse.

Le produit de la distillation, qu'on soumet à une seconde distillation, distille à 119°.

Ce nouveau produit est un liquide éthéré, incolore, extrêmement mobile, d'une odeur particulière agréable et d'une saveur chaude et amère. La pesanteur spécifique en est 0,8849. Il se laisse allumer, brûle avec une flamme verte surmontée d'une fumée épaisse d'acide borique, et ne laisse pas de résidu. Il se dissout dans l'eau, en se convertissant sur-le-champ en alcool et acide borique. Il éprouve la même décomposition sous l'influence de l'humidité de l'air. Il se laisse mélanger en toutes proportions avec l'alcool anhydre. Sa composition est représentée par la formule $3C^4H^{10}O + \dddot{B}$, ou $\dot{A}e^3\dddot{B}$. La densité de sa vapeur est 5,14, d'après l'expérience, et 5,068 d'après le calcul.

Le résidu solide et vitreux qui reste dans la cornue est aussi une combinaison d'acide borique et d'oxyde éthylique, mais on ne l'obtient pas en proportions définies. Il renferme plus d'oxyde éthylique que le biborate éthylique.

SILICATE ÉTHYLIQUE. — M. *Ebelmen* (1) a trouvé un troisième éther silicique, qui vient s'ajouter à ceux dont il a été question dans le Rapport 1845, p. 439. On obtient ce nouvel éther en mêlant un peu d'alcool hydraté avec la combinaison $\dot{A}e^3\dddot{S}i^2$ et distillant le mélange. Il passe en premier lieu de l'alcool, puis $\dot{A}e^3\dddot{S}i^2$ jusqu'à ce que le point d'ébullition soit arrivé à 360° ; on porte alors son attention sur le résidu dans la cornue, et dès que l'on aperçoit que la masse devient visqueuse et que les bulles ne s'élèvent qu'avec peine, on interrompt l'opération. Le résidu devient solide et vitreux par le refroidissement.

Ce corps est composé de $2\dot{A}e\dddot{S}i + \dot{A}e\dddot{S}i^2$. M. *Ebelmen* lui a donné le nom de quadrisilicate éthylique.

Il est remarquable qu'avec aucun de ces deux acides on n'ait pu obtenir la combinaison neutre.

CARBAMIDATE ÉTHYLIQUE. — M. *Würtz* (2) a indiqué une nouvelle méthode pour préparer le carbamidate éthylique (uréthane), Rapport 1846,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 152.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII.

p. 447. On dissout du chlorure cyanique dans de l'alcool, et l'on met la dissolution au repos ou bien au soleil, jusqu'à ce que l'odeur de chlorure cyanique ait entièrement disparu. Pendant ce temps, il se dépose des cristaux de sel ammoniac, qui se forme aux dépens du nitrogène d'une partie du cyanogène. La liqueur claire ayant été décantée, on la soumet à la distillation ; l'on obtient d'abord du chlorure éthylique, puis de l'alcool, ensuite le point d'ébullition s'élève, et il se forme un sublimé de carbamidate éthylique, qui présente de grands cristaux lamelleux.

ALLOPHANATE ÉTHYLIQUE. — Dans le Rapport précédent, p. 421, j'ai décrit les expériences de M. *Woehler* sur le soi-disant éther cyanurique, qui s'est trouvé renfermer un acide très différent. Cet acide a été décrit (1) par MM. *Woehler* et *Liebig* sous le nom d'acide allophanique.

Il me semble qu'on peut se rendre compte de la composition rationnelle de cet acide de la manière suivante : deux atomes d'acide cyanique hydraté produisent, comme l'on sait, avec 2 at. d'eau, 1 at. d'oxyde urénique ammoniacal ou d'urée et 2 at. d'acide carbonique. Lorsqu'au contraire ils se décomposent en présence d'un seul atome d'eau, ce qui doit avoir lieu dans la réaction au moyen de laquelle ils convertissent 1 at. d'alcool en un atome d'oxyde éthylique et 1 at. d'eau, il manque 1 équivalent d'hydrogène pour donner naissance à l'ammoniaque, et 1 atome d'oxygène pour l'un des deux atomes d'acide carbonique ; la conséquence de cela est qu'il se forme 1 at. d'amide d'oxyde urénique et 1 at. d'oxyde carbonique, c'est-à-dire 1 at. de carbamide, copulé avec 1 at. d'oxyde urénique $= \bar{N}\bar{H}^2C + C^2H^2N^2O^2$, avec lequel se combine 1 at. d'acide carbonique pour donner naissance à un acide carbamidique copulé avec de l'oxyde urénique, qui s'empare de l'atome d'oxyde éthylique fourni par l'alcool. De ce point de vue, la formule de l'acide est $\dot{C} + \dot{C}\bar{N}\bar{H}^2 + C^2H^2N^2O^2$, et le nom rationnel qu'il doit avoir est *acide urénocarbamidique*. Le lecteur se rappelle que la formule empirique de l'acide est $C^4H^6N^4O^5$, et qu'elle contient le même nombre d'atomes élémentaires que la formule rationnelle. Quand on sépare l'acide des bases par des acides plus puissants, il s'empare d'un atome d'eau, et donne lieu à la transformation ordinaire, en 2 at. d'acide carbonique et 1 at. d'oxyde urénique ammoniacal (urée), ainsi que M. *Woehler* l'a montré.

CINNAMATE ÉTHYLIQUE. — Dans le Rapport 1840, p. 229, j'ai dit que M. *Plantamour* avait obtenu du cinnamate éthylique dans ses recherches sur le baume du Pérou. M. *E. Kopp* (2), qui a préparé cet éther directement, en saturant par du gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide cinnamique, a trouvé que son point d'ébullition était 262° ;

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 291.

(2) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 281.

or, comme le liquide qu'a examiné M. *Plantamour* avait son point d'ébullition à 205°, il prétend que ce liquide ne pouvait pas être du cinnamate éthylique. Il serait plus vraisemblable de supposer que le nombre 205° est une erreur de plume ou d'impression, car M. *Plantamour* a trouvé que son éther se décomposait sous l'influence de l'hydrate potassique en acide cinnamique et alcool, et qu'il possédait en outre la composition du cinnamate éthylique.

ERYTRATE ÉTHYLIQUE. — M. *Schunck* (1) a trouvé que lorsqu'on fait bouillir l'acide érytrique (p. 179) dans l'alcool, la combinaison éthylique se forme si rapidement qu'on ne peut jamais extraire l'acide du lichen au moyen de l'alcool sans qu'il se convertisse en éther érytrique. Il se dépose à l'état cristallisé pendant l'évaporation de l'alcool.

Il cristallise en prismes ; au premier moment il n'a pas de saveur, mais il brûle à la longue ; quand on le chauffe, il fond, passe à la distillation sous la forme d'une huile, et se prend en masse cristalline dans le récipient. Il se dissout dans l'eau bouillante, et l'éther en excès se rassemble en gouttes oléagineuses au fond de la dissolution. Par le refroidissement, cette dernière devient d'abord laiteuse et dépose ensuite la majeure partie de l'éther dissous, sous la forme de cristaux aciculaires ou de lames. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se combine avec les bases, comme le lécanorate éthylique, et se dissout, pour cette raison, dans la potasse, l'eau de baryte et l'eau de chaux ; mais, sous l'influence de l'ébullition, la base le décompose en alcool et érytrate. Les acides le séparent sans altération de ses combinaisons avec les bases. Il réduit le chlorure aurique et le nitrate argentique en présence de l'ammoniaque. D'après l'analyse élémentaire, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	60,72	18	61,45
Hydrogène. . .	6,14	46	6,19
Oxygène. . . .	33,14	15	22,36

$C^4H^{10}O + C^{14}H^{36}O^{14}$.

BÉNATE ÉTHYLIQUE. — M. *Walter* (2) a préparé et analysé le bénate éthylique. On l'obtient, comme en général les éthers des acides gras, en dissolvant l'acide dans l'alcool et en saturant la dissolution chaude par du gaz acide chlorhydrique. Il se dépose, pendant le refroidissement, en masse cristalline, qui n'offre pas de cristaux déterminés et qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Il est très fusible et fond déjà dans la main. Il est composé de ($C = 75$, $H = 12,5$) :

(1) Journ. für pr. Chemie XXXVIII, 456.
(2) Comptes Rendus, XXII, 1144.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75,8	34	75,5
Hydrogène. . .	12,7	68	12,6
Oxygène. . . .	11,5	4	11,9

$= C^4H^{10}O + C^{30}H^{58}O^3$.

Bimucate éthylique. — M. *Malaguti* (1) a préparé le bimucate éthylique. Dans la préparation du mucate éthylique, il arrive souvent que la dissolution de l'éther impur, qu'on dissout dans l'eau pour le purifier, répand une odeur d'alcool, et qu'elle laisse, après l'évaporation, un résidu qui ne ressemble plus au mucate éthylique. En traitant le résidu par l'alcool ; ce dernier dissout le mucate éthylique qui peut s'y trouver ; après cela, on le dissout dans l'eau et on le fait cristalliser trois ou quatre fois. On reconnaît qu'il est pur quand il n'est plus troublé par l'ammoniaque.

Il cristallise en prismes droits, à base de parallélogramme, et enchevêtrés de manière à présenter l'aspect de l'amiante. Il a une saveur acide, fond à 190°, en éprouvant une altération, et se prend en masse vitreuse par le refroidissement ; mais, à la longue, il devient mou et opaque. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Sa composition est représentée par la formule $C^{16}H^{20}O^{16} = (C^4H^{10}O + C^6H^8O^7) + (\dot{H} + C^6H^8O^7)$.

Le seul sel double qui ait été examiné est le sel ammonique ; on l'a obtenu en saturant le sel acide par du gaz ammoniac, opération par laquelle 1 équivalent d'ammoniaque entre dans le dernier terme de la formule. Ce sel double est sans saveur et a une réaction acide faible. En dissolution, il précipite les sels barytiques, strontiques, plombiques, cuivriques et argentiques, les sels calciques faiblement, et pas du tout les sels magnésiques et zinciques. Ces précipités sont solubles dans l'acide acétique.

Lorsqu'on fait bouillir la dissolution du bimucate éthylique avec de l'oxyde argentique, une partie de l'oxyde est réduite à l'état métallique, et il se forme une combinaison qui fait explosion à une douce chaleur.

Mucamide. — M. *Malaguti* a trouvé en outre que lorsqu'on traite le mucate éthylique neutre par l'ammoniaque, il se convertit immédiatement en *mucamide* ; c'est-à-dire l'amide de l'acide mucique.

Ce corps est blanc, sans saveur, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles microscopiques, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La pesanteur spécifique en est 1,589 à 13°,5. En vase clos, l'eau le convertit, entre 136° et 140°, en mucate ammonique. Il est composé de $\text{N}\!\!\!-\!\text{H}^2 + C^6H^8O^6$.

Un mélange d'acétate plombique et d'ammoniaque caustique précipite

(1) Comptes Rendus, XXII, p. 857.

de sa dissolution aqueuse saturée et bouillante une combinaison qui est composée de $2\dot{P}b\,\overline{Mu} + NH^3 + 6\dot{H}$, et que l'hydrogène sulfuré convertit en bimucate ammonique.

PYROMUCAMIDE. — Quand on soumet la mucamide à la distillation sèche, on obtient un sublimé qui se forme d'ailleurs en quantité plus considérable par la distillation sèche du mucate ammonique. L'un et l'autre laissent pour résidu un mélange de carbone et de paracyanogène. On purifie le sublimé en le dissolvant dans l'eau bouillante et le faisant cristalliser par le refroidissement. M. *Malaguti* a appelé ce corps *pyromucamide biamidée.*

Il cristallise en tables hexagones ou octogones, qui ont une saveur sucrée et qui ne se volatilisent qu'en se décomposant; à 175°, elles fondent et se colorent; le liquide entre en ébullition à 260°, et la majeure partie se décompose. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther. Il renferme, d'après l'analyse, $C^{10}H^{12}N^4O^2$, et contient par conséquent de l'acide pyromucique. M. *Malaguti* en exprime la composition par la formule $C^{10}H^4O^2 + 2NH^2$. C'est cette manière de l'envisager qui a conduit à lui donner le nom que nous avons cité plus haut; mais elle est en contradiction évidente avec l'idée que nous avons des combinaisons amidiques, dans lesquelles le radical de l'acide, qui est $C^{10}H^6$ dans le cas qui nous occupe, n'est pas modifié. Il faudrait peut-être le représenter plutôt par $C^{10}H^6O^2 + NH^2 + NH$. Une combinaison formée d'un atome d'un acide avec 1 équivalent d'amidogène et 1 équivalent d'imidogène n'est pas, à la vérité, une forme de combinaison ordinaire, mais du moins elle n'est pas en contradiction avec les notions généralement admises. Ou bien existe-t-il peut-être une combinaison de la forme N^2H^3?

Le pyromucate éthylique produit avec l'ammoniaque une pyromucamide, dont M. *Malaguti* a cité les propriétés suivantes : Elle cristallise en prismes rectangulaires droits, d'une saveur à peine douceâtre; elle fond entre 130° et 132°, et passe successivement du jaune au vert, au bleu et au violet, puis elle se carbonise. Une portion passe colorée à la distillation, et peut être décolorée par le charbon animal. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et est composée de $NH^2 + C^{10}H^6O^4$.

RHODANURE ÉTHYLIQUE. — M. *Lœwig* (1) a préparé de la manière suivante le rhodanure éthylique, sur l'existence duquel il y avait encore quelque incertitude. On sature par du chlorure éthylique une dissolution concentrée de rhodanure potassique (il n'est pas dit si c'est une dissolution aqueuse ou alcoolique) et on l'expose ensuite au soleil. Au bout de quelque temps l'échange d'éléments s'est effectué; on ajoute alors un volume

(1) Pogg. Ann., LXVII, 101.

égal d'eau et l'on distille le tout. Cela posé, on mélange le produit de la distillation avec le double de son volume d'éther pur, puis on ajoute une quantité égale d'eau, qui sépare l'éther tenant en dissolution le rhodanure éthylique. On soumet ensuite cette dissolution à la distillation, et lorsque l'éther qui passe le premier est entièrement séparé, on change de récipient pour recueillir le rhodanure éthylique qui passe à son tour à la distillation. M. *Lœwig* recommande de le redistiller sur de l'eau; mais comme il lui attribue la même pesanteur spécifique que l'eau, il est évident qu'il ne l'a pas eu exempt d'éther.

M. *Cahours* (1) a publié plus tard une méthode de préparation et une description de ce corps qui inspirent beaucoup plus de confiance. Il distille ensemble un mélange de dissolutions concentrées de sulfate éthylico-calcique et de rhodanure potassique. La combinaison en question passe à la distillation sous la forme d'un liquide jaune et oléagineux, qu'on lave avec de l'eau, qu'on sèche sur du chlorure calcique et qu'on obtient ensuite par une nouvelle distillation, et quelques précautions, sous la forme d'un liquide incolore, transparent, dont l'odeur rappelle l'oignon, dont la pesanteur spécifique est 1,020 à + 16° et le point d'ébullition 146°. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	41,45	6	41,38
Hydrogène. .	5,79	10	5,74
Nitrogène. . .	16,17	2	16,09
Soufre . . .	36,61	2	36,79

$= C^4H^{10} + C^2N^2S^2$. La densité de sa vapeur est 3,018 d'après l'expérience et 3,032 d'après le calcul de la condensation des éléments à quatre volumes. L'hydrate potassique froid ne l'attaque que faiblement, mais sous l'influence de l'ébullition il produit du cyanure potassique, du carbonate potassique et du bisulfure éthylique.

Bisulfure éthylique. — M. *Cahours* a déterminé la densité de la vapeur du bisulfure éthylique (Rapport 1840, p. 287). Il a trouvé 4,27 ; la densité théorique, en supposant la condensation à 4 volumes, est 4,24.

En soumettant avec précaution à la distillation le produit de la distillation d'un mélange de sulfate éthylico-calcique et de foie de soufre, KS^5, il a obtenu en premier lieu du bisulfure éthylique, et ensuite un produit beaucoup moins volatil et jaunâtre, dont le résultat de l'analyse a montré qu'il était le trisulfure.

Sulfocarbonate éthylique. — Les sels doubles que M. *Zeise* a dé-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 264.

couverts, qu'il a désignés par xanthates, mais dans lesquels il a constaté du sulfide carbonique et de l'oxyde éthylique, ont été considérés généralement comme des combinaisons de bases oxydées avec du sulfide carbonique : on représentait le sel potassique, par exemple, par $\dot{K}\overset{\prime\prime}{C}+\dot{A}e\overset{\prime\prime}{C}$. J'ai essayé de démontrer (1) que cette manière de les envisager ne peut pas être exacte. Lorsqu'on dissout du sulfide arsénieux dans de la potasse caustique et qu'on précipite la dissolution par un acide, on obtient réellement de nouveau du sulfide arsénieux, et il paraîtrait, d'après cela, que le sulfide arsénieux, ou tel autre sulfide pourrait se combiner avec une oxybase. Mais d'autres expériences nous ont prouvé que les choses ne se passent pas ainsi, et que l'on obtient un mélange d'arsénite potassique et de sulfarsénite potassique. La même réaction doit avoir lieu lorsqu'on traite le sulfide carbonique par une dissolution d'hydrate potassique dans l'alcool. La combinaison que nous désignons par bisulfocarbonate éthylique ne peut donc pas être composée de $\dot{A}e\overset{\prime\prime}{C}+\dot{\text{Ħ}}\overset{\prime\prime}{C}$, mais elle doit renfermer un nombre 3 fois plus considérable d'atomes simples et être représentée par la formule $(\dot{A}e\ddot{C}+\dot{\text{Ħ}}\ddot{C})$ $+2\,\overset{\prime}{A}e\overset{\prime\prime}{C}+\overset{\prime}{\text{Ħ}}\overset{\prime\prime}{C})$. Lorsqu'elle se combine avec des oxybases, l'atome d'eau est remplacé par 1 at. d'oxybase et les 2 at. de sulfide hydrique échangent le soufre contre 2 at. d'oxygène de l'oxybase. Cette opinion ne peut plus être mise en doute depuis que nous connaissons la combinaison $\overset{\prime}{A}e\overset{\prime\prime}{C}+\overset{\prime}{\text{Ħ}}\overset{\prime\prime\prime}{C}$ à l'état isolé, et de cette manière nous sommes débarrassés de cette exception aux lois ordinaires de combinaison. Ces composés pourraient être désignés par *oxysulfocarbonates éthyliques*.

MODIFICATION ISOMÉRIQUE DE L'OXYSULFOCARBONATE ÉTHYLIQUE. — Lorsqu'on dissout du chlorure cuivrique anhydre dans l'alcool et qu'on mélange cette dissolution avec une dissolution alcoolique d'oxysulfocarbonate éthylico-potassique, on obtient un précipité d'oxysulfocarbonate correspondant à l'oxyde cuivreux. D'après cela il faut qu'une partie de l'oxysulfocarbonate éthylique soit mise en liberté et reste dissoute dans la liqueur. Ce composé est un corps oléagineux doué de propriétés différentes et sur lequel M. *Zeise* (2) a fait quelques expériences.

Après avoir filtré la dissolution alcoolique et l'avoir concentrée par la distillation, le résidu a été mélangé avec de l'éther, qui en a précipité du chlorure potassique et un peu de soufre. La liqueur claire a été agitée avec de l'eau, qui s'est emparée de l'alcool et qui a séparé l'éther dans lequel le corps oléagineux était dissous. Cette dissolution éthérée a laissé, par l'évaporation dans le vide, un résidu qui pouvait encore contenir du soufre

(1) Œfversigt af. K. Vet. Akad. Fœrh., IV, 49.
(2) Oversigt over det K. Dansk. Vidensk. Selsk. Forh. i Aaret. 1846, p. 57.

libre et qui a été mélangé, dans une cornue, avec une dissolution de sel marin et distillé. La distillation était lente, mais le corps oléagineux passait sans altération avec les vapeurs d'eau.

Le produit de la distillation était un liquide jaune pâle, doué d'une odeur particulière, toute différente de celle de l'oxysulfocarbonate éthylique ordinaire et qui avait une pesanteur spécifique plus faible, savoir 1,105. Soumis à la distillation sèche, il se décompose et donne un produit dont l'odeur est parfaitement semblable à celle du produit que fournit l'oxysulfocarbonate éthylico-potassique par la distillation. L'iode s'y dissout sans l'attaquer d'une manière appréciable. Une dissolution alcoolique d'hydrate potassique le convertit en oxysulfocarbonate éthylico-potassique et sulfure potassique. Par l'analyse élémentaire, il a fourni les mêmes proportions de carbone et d'hydrogène que l'oxysulfocarbonate éthylique, de sorte que M. *Zeise* l'envisage comme isomère avec ce dernier. Il a proposé de le désigner par *xanthélène* (Rapport 1845, p. 448), qui a été envisagé d'abord comme synonyme d'oxysulfocarbonate éthylique.

Je ferai encore observer à cette occasion que M. *Desain* (1) a publié une courte notice, dont les données incomplètes ne méritent pas, sous ce rapport, une grande attention, et dans laquelle il annonce qu'ayant traité l'oxysulfocarbonate éthylico- et méthylico-potassique par l'iode, il a obtenu des combinaisons dont la composition, en employant les anciennes formules, serait représentée par $\ddot{\text{Ae}}\overset{\prime\prime}{\text{C}}^2$ et $\ddot{\text{Me}}\overset{\prime\prime}{\text{C}}^2$. Il paraîtrait, d'après cela, qu'il existerait un sel double de sulfocarbonate et de carbonate de bisulfure éthylique et de bi-oxyde éthylique, qui s'empare non seulement d'un atome de soufre et d'un atome d'oxygène, mais en outre d'un atome de sulfide carbonique et d'un atome d'acide carbonique. Mais M. *Desain* a ajouté que ces combinaisons, qui sont oléagineuses, repassent par la distillation à l'état d'oxysulfocarbonates éthylique et méthylique ordinaires, ce qui rend les données peu vraisemblables.

ÉTHERS AVEC LE CHLORE. — FORMIATE ÉTHYLIQUE ET CHLORE. — M. *Clœz* (2) a examiné le produit final de la réaction du chlore sur le formiate éthylique sous l'influence du soleil. Ce produit est un liquide incolore dont l'odeur est suffocante, la saveur piquante, désagréable et à la longue amère et acide. La pesanteur spécifique est 1,705 à +18° ; il bout vers 200°. A l'état de pureté il passe à la distillation sans altération ; quand il renferme des matières étrangères, les dernières portions sont jaunes et il reste un résidu de charbon. D'après l'analyse de M. *Clœz* et en supposant le nombre des atomes élémentaires réduit au minimum, il renferme $C^6Cl^6O^4$. Pour en saisir la véritable composition, il faut tripler le nombre

(1) Comptes Rendus, 7 déc. 1846.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 297.

des atomes, ce qui conduit à la formule $(\ddot{C} + 2CCl^3) + 3(\ddot{C} + CCl^2)$, qui représente 1 atome d'acibichloride oxalique et 3 atomes d'acichloride carbonique.

Exposé à l'air humide, ce corps se convertit peu à peu en acide trichloroxalique cristallisé et dégage de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique.

Quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge faible, les deux acichlorides se séparent, l'acichloride carbonique affecte la forme de gaz permanent (phosgène) et l'acichloride oxalique se condense et produit un liquide fumant qui est le même qu'on obtient par la distillation de l'aciquintichloride oxalique (Rapport 1844, p. 433).

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans l'acichloride double, chaque goutte produit un bruit analogue à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans l'eau, et l'acichloride se décompose en trichloroxamide et sel ammoniac.

Il se dissout dans l'alcool en développant beaucoup de chaleur. L'eau en précipite un corps oléagineux, qui, après avoir été bien lavé et séché, se scinde par la distillation en carbonate éthylique, qui passe le premier, et en trichloroxalate éthylique qui passe à la fin de l'opération. Le produit intermédiaire est un mélange de ces deux éthers.

Acétate éthylique et chlore. — M. *Clœz* (1) a montré que sous l'influence du chlore et du soleil, l'acétate éthylique ne produit pas toujours la modification la moins volatile de l'acibichloride oxalique que M. *Leblanc* a obtenue (Rapport 1845, p. 441), mais qu'il se forme souvent la modification plus volatile dont il vient d'être question. La raison pour laquelle on obtient des résultat différents n'a pas été déterminée.

Il a trouvé (2) en outre que lorsqu'on l'expose à l'action du gaz hydrogène phosphoré, PH^3, le gaz échange 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de chlore de l'acichloride, qui y est remplacé par PH^2, tandis que l'acide chlorhydrique engendré s'échappe. 2 atomes d'acibichloride oxalique $2(\ddot{C} + 2CCl^3)$ donnent naissance à 3 atomes d'une combinaison d'une nouvelle espèce, qui renferme $C^4H^4P^2Cl^6O^2$, que l'on peut considérer comme étant composée de $PH^2 + \ddot{C}CCl^3$, et qui correspond à une trichloroxamide dans laquelle l'équivalent de nitrogène est remplacé par 1 équivalent de phosphore. M. *Clœz* la désigne par *chloracétyphide;* dans les langues du nord on peut l'appeler *chloroxal-phosphorhydrur*.

L'éther formique, ainsi que nous l'avons vu, donne, comme produit final de l'action simultanée du chlore et du soleil, un corps composé

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 15.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 311.

de 2 atomes d'acibichloride oxalique et de 3 atomes d'acichloride carbonique; sous l'influence de PH^3, ce corps produit la même combinaison que le précédent, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acichloride carbonique. Le nouveau corps est blanc et forme de petites écailles légères qui ont l'odeur de l'ail et une saveur amère. Il est inaltérable à l'air. Sous l'influence de la chaleur il se décompose et laisse un résidu de charbon et d'acide phosphorique. Il est insoluble dans l'eau et se dissout un peu dans l'alcool et dans l'éther.

ALDÉHYDE. — MM. *Rogers* (1) frères ont indiqué la méthode suivante pour préparer l'aldéhyde. On verse sur du bichromate potassique, dans un ballon spacieux, un poids égal d'alcool de 0,842 D; on ferme ensuite le ballon par un bon bouchon qui donne passage au tube d'un entonnoir qui pénètre jusqu'au fond de l'alcool, et qui, en dehors du bouchon, doit être muni d'un robinet, s'il est possible. Dans le bouchon est fixé en outre un autre tube qui sert à conduire les gaz dans un réfrigérant refroidi au moyen d'un courant continu d'eau à la glace. Cela posé, on introduit par l'entonnoir un peu d'acide sulfurique, qui donne lieu à un dégagement tumultueux d'acide carbonique, lequel entraîne l'aldéhyde. Si l'eau du réfrigérent est à 0°, la majeure partie de l'aldéhyde coule dans le récipient, qui ne doit pas être adapté hermétiquement au réfrigérant, pour que l'acide carbonique puisse s'échapper. Lorsqu'on a ajouté 1 1/2 fois le poids du bichromate employé d'acide sulfurique, en attendant à chaque nouvelle addition que l'effervescence ait cessé, on chauffe légèrement le ballon à l'aide d'une lampe, tant que le liquide qui s'écoule du réfrigérant contient de l'aldéhyde. 3 1/2 onces de bichromate potassique et autant d'alcool produisent 8 pouces cubes d'aldéhyde et d'eau contenant très peu d'acide acétique. La proportion d'aldéhyde est si considérable que la liqueur donne toutes les réactions de l'aldéhyde pur, et que, sans la concentrer par de nouvelles distillations sur du chlorure calcique, on peut directement la mélanger avec la moitié de son volume d'éther, et la saturer par du gaz ammoniac.

Cette méthode semble donc mériter d'être employée de préférence à toutes les autres proposées jusqu'à ce jour pour la préparation de l'aldéhyde.

Lorsqu'on opère cette distillation dans l'ordre inverse, c'est-à-dire en versant l'alcool par petites portions sur le mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique, l'alcool se convertit en acide acétique, qui passe à la distillation sans entraîner trace d'acide sulfureux; mais il est souillé par une trace d'acide formique et d'aldéhyde.

ALDÉHYDE AVEC ACIDE CYANIQUE. — MM. *Woehler* et *Liebig* (2) ont

(1) Chem. Gazette, n° 92, p. 322.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 296.

fait passer dans de l'aldéhyde anhydre les vapeurs d'acide cyanique hydraté qui se dégagent par la distillation sèche de l'acide cyanurique, et ont trouvé qu'en vertu de la réaction qu'ils exercent l'un sur l'autre il se forme un nouvel acide, qu'ils ont appelé *acide trigénique*, de τρις, trois, et γεννάω, j'engendre, parce qu'il est composé de manière à pouvoir être envisagé comme formé de 2 at. d'acide cyanique, 1 at. d'aldéhyde et 1 équivalent d'ammoniaque.

Pour le préparer, on met l'aldéhyde dans un flacon qu'on entoure de glace fondante, et l'on y fait passer très lentement les vapeurs de l'acide cyanique, parce que sans cela le liquide s'échauffe et est projeté hors du flacon par une ébullition, qui ressemble à une explosion. Si, au contraire, l'on opère avec précaution et à 0°, l'acide se mélange avec l'aldéhyde sans réagir sur lui. Ce n'est qu'en plaçant la dissolution à la température de l'air que l'acide carbonique commence à se dégager avec effervescence, et continue pendant plusieurs heures, quelquefois pendant vingt-quatre heures. Finalement elle se prend en masse visqueuse et bulleuse, qui ressemble à du borax calciné, ou bien elle est moins solide, jaunâtre, de la consistance d'un sirop à moitié pris, et offre des traces de cristallisation.

On dissout cette masse dans de l'acide chlorhydrique de force moyenne, et on la fait bouillir tant qu'il se dégage de l'aldéhyde. Pendant le refroidissement, l'acide trigénique cristallise en prismes fins; la cristallisation dure quelques jours, et l'eau-mère fournit encore quelques cristaux par l'évaporation. Les cristaux sont ordinairement un peu jaunâtres, mais on peut les décolorer en les dissolvant dans l'eau bouillante et traitant la dissolution par le charbon animal.

L'acide trigénique cristallise en petits prismes étoilés, qui ont une saveur et une réaction acides. Il n'est pas volatil; sous l'influence de la chaleur il noircit, se décompose et produit de la leucoline (quinoline), qui passe à la distillation. Quelques circonstances ont donné lieu à croire que la leucoline est accompagnée d'oxyde urénique ammoniacal; car lorsqu'on a soumis la leucoline à une nouvelle distillation sur une dissolution de potasse, l'acide chlorhydrique a précipité de l'acide cyanurique dans le résidu de la dissolution potassique. L'acide trigénique est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	37,78	8	37,246
Hydrogène. . .	5,81	14	5,414
Nitrogène. . . .	32,24	6	32,549
Oxygène. . . .	24,17	4	24,791

L'analyse du sel argentique a montré que la formule de l'acide hydraté est $\dot{H} + C^8H^{12}N^6O^3$, dont le poids atomique est 1501,02.

Le sel argentique est le seul qui ait été examiné.

Lorsqu'on mélange la dissolution de l'acide avec du nitrate argentique, il ne s'y forme pas de précipité; mais en ajoutant ensuite peu à peu de l'ammoniaque diluée, le sel se précipite sous la forme d'une poudre pesante qui renferme de l'eau, mais pas d'ammoniaque. A la lumière, elle devient violette. Entre 120 et 130°, elle perd de l'eau et devient brun clair. Au-dessus de 160° elle fond, noircit et dégage des vapeurs qui ont l'odeur de la leucoline.

Chloral. — On sait que le produit final de la réaction du chlore sur l'alcool est un corps liquide, auquel on a donné le nom de chloral, et qui est composé de $C^4H^2Ȼl^6O^2$; on peut grouper ces éléments de manière à l'envisager comme une combinaison de 1 at. de chlorure formylique avec 1 at. d'acichloride carbonique, $= C^2H^2Ȼl + \ddot{C}CȻl^2$, ou bien de 1 at. de surchloride formylique avec 1 at. d'oxyde oxalique, $= C^2H^2Ȼl^3 + \ddot{Ȼ}$, ou de 1 at. d'acide formyleux avec 1 at. de chloride oxalique, $C^2H^2O^3 + ȻȻl^3$, ou bien enfin, en doublant le nombre des atomes élémentaires, de $(C^2H^2O + C^2H^2Ȼl^3) + (\ddot{Ȼ} + ȻȻl^3)$, qui représente 1 at. d'oxychloride formylique et 1 at. d'oxychloride du radical de l'acide oxalique. (Nous verrons toutefois plus bas que cette dernière alternative a peu de probabilité en sa faveur.) On ne peut pas décider laquelle des quatre exprime le véritable état des choses, car elles doivent se décomposer toutes de la même manière sous l'influence de l'hydrate potassique.

Ce corps jouit de la propriété de passer, dans certaines circonstances, à l'état d'une autre modification isomérique, peut-être de la composition exprimée par l'une des formules à celle exprimée par une autre, de devenir solide, amorphe, et de perdre la propriété de se combiner avec l'eau et de cristalliser avec elle. M. *Liebig* ainsi que M. *Dumas* ont analysé la modification solide et sont arrivés au même résultat, savoir à environ 1 1/2 p. 100 de carbone, d'hydrogène et d'oxygène de plus, et 3 1/2 p. 100 de chlore de moins que dans la modification liquide, bien que la première passât à l'état de la seconde par la distillation sèche. M. *Regnault* au contraire a trouvé que les deux modifications étaient isomériques.

M. *Stædeler* (1) a repris ce sujet pour le soumettre à un nouvel examen; il a fait ses recherches sous la direction de M. *Wœhler*. Le chloral qu'il a employé dans ses expériences avait passé spontanément à l'état de la modification solide, et il a pleinement confirmé l'exactitude du résultat de M. *Regnault*, savoir qu'elles sont complétement isomériques. M. *Liebig* et M. *Dumas* avaient employé pour leurs analyses du chloral qui avait

(1) Untersuchung über das Chloral. Inaugural dissertation von G. Staedeler. Gœttingen, 1846, et Ann. der Chem. und Pharm., LXI, 101.

passé à l'état de la modification solide sous l'influence d'acide sulfurique dilué, et M. *Stædeler* a réussi à découvrir que la cause de la différence de leur résultat était due à la présence d'un autre corps qui se forme à cette occasion et dont il sera question plus bas.

M. *Stædeler* a trouvé qu'on pouvait préparer le chloral en traitant l'amidon ou le sucre par l'hyperoxyde manganique et l'acide chlorhydrique avec le concours de l'ébullition, ainsi que nous l'avons indiqué dans le Rapport précédent, p. 345; il a maintenant publié la description détaillée de cette préparation. On arrose 1 p. d'amidon avec 7 p. d'acide chlorhydrique (celui du commerce, pourvu qu'il soit exempt d'acide sulfureux), on ajoute un volume égal d'eau, on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit bien liquide, puis on ajoute 3 p. de manganèse et un peu de sel marin, dans le cas où l'acide chlorhydrique renfermerait de l'acide sulfurique.

Cela posé, on distille le tout dans un vaste appareil en ayant soin de pousser le feu de manière à ce que le liquide entre en ébullition le plus tôt possible, parce que le chloral ne se forme que sous l'influence de l'ébullition et que jusqu'à ce qu'on y arrive il se dégage beaucoup de chlore inutilement. Dès que l'ébullition se manifeste, on enlève le feu ; car la réaction suffit pour l'entretenir, et le liquide qui écume fortement, en vertu de l'acide carbonique qui se dégage, déborderait. Lorsque l'effervescence s'arrête, on remet du feu et l'on continue la distillation tant qu'une goutte du produit trouble une dissolution de potasse concentrée. Pendant la distillation on peut de temps en temps rajouter de l'acide chlorhydrique pour remplacer celui qui a été employé.

Le produit de la distillation est une dissolution de chloral dans l'eau, dans laquelle se trouvent des gouttes d'un corps oléagineux qui occupent le fond et qui ont l'odeur du surchloride formylique. Après avoir séparé ce dernier, on sature la dissolution à moitié par du sel marin, pour en élever le point d'ébullition, puis on la soumet à la distillation. Au commencement il passe une huile jaunâtre qui a une odeur piquante, qui se tient au fond du produit et qu'on sépare soigneusement. Cela posé on sature le produit par de la craie et on le distille de nouveau. Le but de ces distillations est d'obtenir un produit qui renferme de plus en plus de chloral, celui de la craie est de saturer l'acide chlorhydrique et de détruire l'huile qui accompagne le chloral. Ensuite on sature le produit, que l'huile colore en jaune, par du chlorure calcique fondu, et on le distille dans un bain d'huile à 120°. Dans cette opération le chloral passe incolore et à l'état d'hydrate et cristallise dans le récipient; vers la fin de la distillation, lorsque la température s'est élevée à 150° ou 160°, le produit est de nouveau jaune et contient une huile qui ressemble à celle du commencement, mais qui n'est cependant pas identique avec elle.

Le chloral qu'on obtient ainsi contient 2 at. d'eau et cette huile : on le mélange avec trois à quatre fois son volume d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe légèrement. L'acide s'empare de l'eau du chloral, détruit l'huile et devient noir, tandis que le chloral anhydre se rend à la surface de l'acide et y forme une couche incolore. Après l'avoir recueilli on le distille d'abord sur un peu d'acide sulfurique concentré et ensuite sur de la chaux vive. Cette dernière opération le fournit à l'état de pureté.

Cette méthode pour la préparation du chloral en fournit beaucoup plus et donne bien moins de peine que celle qui consiste à traiter l'alcool anhydre par le chlore. La formation du chloral au moyen d'amidon et de sucre s'explique de la même manière qu'au moyen de l'alcool, puisque ces corps se scindent par la fermentation en acide carbonique et sucre, et le dégagement d'acide carbonique pendant la formation du chloral en est une conséquence naturelle.

CHLORALIDE. — M. *Stædeler* a trouvé que lorsqu'on distille dans une cornue, placée dans un bain d'huile chauffé entre 120° et 130°, un mélange de chloral hydraté cristallisé avec quatre à six fois son volume d'acide sulfurique concentré, on n'obtient dans le produit de la distillation, à l'état de chloral anhydre, qu'une partie de l'hydrate employé. Si après avoir converti le produit en hydrate on l'introduit de nouveau dans la cornue et qu'on le redistille sur le mélange acide après avoir agité, on obtient encore moins de chloral anhydre, et si l'on répète cette opération encore quelques fois on finit par ne plus obtenir du tout de chloral anhydre.

Le chloral se convertit en un autre corps. Le premier effet de la réaction de l'acide sulfurique sur l'hydrate est de dégager un peu d'acide chlorhydrique et pendant la distillation il se dégage continuellement un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Lorsqu'à 130° tout dégagement de gaz a cessé et qu'il ne passe plus rien à la distillation, le produit de la métamorphose du chloral se trouve liquide et limpide, surnageant à la surface de l'acide qui est également incolore. Pendant le refroidissement, mais avant que la température se soit abaissée à 100°, toute la couche supérieure est solide et présente une croûte cristalline d'un blanc de neige et surmontée de cristaux. Ce corps a été désigné par *chloralide.*

On verse le tout dans un entonnoir dont le tube est bouché par un tampon d'asbeste, on laisse égoutter l'acide sulfurique, puis on expose la masse acide à l'air pendant quelques jours, afin que l'acide sulfurique ait le temps d'absorber peu à peu l'humidité et de se diluer, pour qu'ensuite on puisse rajouter de l'eau sans que la masse s'échauffe, et enlever ainsi complétement l'acide sulfurique par des lavages.

Après avoir exprimé le chloralide, on le dissout dans l'éther, on mélange la dissolution avec un tiers de son volume d'alcool et on l'aban-

donne à l'évaporation spontanée, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'alcool ; pendant ce temps le chloralide se dépose à l'état cristallisé. Les cristaux, dont on sépare l'alcool par la décantation, sont mous en raison d'un autre produit de métamorphose qui les souille et dont on peut les débarrasser par plusieurs cristallisations semblables dans l'alcool ; l'alcool ne retient qu'une très petite portion de chloralide, tandis que le corps étranger y reste dissous. Le chloralide est pur lorsque les cristaux sont durs, bien déterminés et qu'ils fondent entre 112° et 114°.

Les eaux-mères fournissent par l'évaporation encore une certaine quantité de chloralide, impur il est vrai, mais qu'on peut purifier par des cristallisations analogues.

Le chloralide cristallise en prismes droits de 3 lignes de longueur et 1 ligne d'épaisseur enchevêtrés sous la forme d'étoiles, parfaitement limpides et d'un éclat vitreux ; ils sont terminés par une face oblique, dont les arêtes obliques sont ordinairement remplacées par des facettes, et offrent un clivage feuilleté remarquable, parallèle aux faces du prisme. Le chloralide n'a pas d'odeur, mais quand on le chauffe il exhale une odeur irritante analogue à celle du chloral. A l'état solide il est presque sans saveur, mais la dissolution en est âcre et un peu mordicante. Il fond entre 112° et 114° et produit un liquide limpide qui se prend en masse cristalline entre 105° et 106°. A 200° il entre en ébullition et passe à la distillation ; à l'air libre il se laisse allumer et brûle avec une flamme très claire dont la base est bordée de vert. Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid et très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. L'alcool le dépose pendant le refroidissement en aiguilles microscopiques, et l'éther en prismes, ainsi que nous l'avons dit plus haut. D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	18,55	10	18,61
Hydrogène. . .	0,75	4	0,62
Chlore.	65,93	12	65,90
Oxygène. . . .	14,77	6	14,87

$= 2C^2H^2\text{Ȼ}l^3 + 3\dddot{\text{Ȼ}}$. Il résulte de la décomposition de 3 at. de chloral qui sous l'influence de l'acide sulfurique ont perdu 1 at. de surchloride formylique. Si l'on double le nombre des atomes simples et qu'on y suppose 1 éq. d'hydrogène de plus, on peut l'envisager comme une combinaison d'oxychlorides, de même nature, des deux radicaux, savoir, $(3C^2H^2O^2 + 2C^2H^2\text{Ȼ}l^3) + (3\dddot{\text{Ȼ}} + 2\text{Ȼ}\text{Ȼ}l^3)$; cette manière de l'envisager offre quelque probabilité, surtout si l'on compare cette formule avec le calcul suivant :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	18,55	20	18,585
Hydrogène. . . .	0,75	10	0,772
Chlore.	65,93	24	65,800
Oxygène. . . .	14,77	12	14,843

Je ferai observer en outre que deux autres analyses ont fourni 0,79 et 0,88 p. 100 d'hydrogène.

Avec tout cela il est facile de prouver que cette formule n'exprime point le véritable état des choses ; car, sous l'influence de l'hydrate potassique, le chloralide se scinde exactement en acide formique et surchlorure formylique. Le chloride oxalique jouit, en effet, de la propriété de s'emparer, sous l'influence de la potasse, des éléments d'un atome d'eau, et de donner naissance à de l'acide formique. Mais la dernière formule qui a été mentionnée suppose dans la combinaison 3 at. d'acide formyleux et 2 at. de chloride oxalique. Si l'acide formyleux s'oxyde aux dépens de 3 at. d'eau et passe à l'état d'acide formylique en mettant 3 équivalents d'hydrogène en liberté, et si les 2 at. de chloride oxalique se scindent en présence de l'eau en 6 équiv. d'acide chlorhydrique et C^4O^6, ce dernier n'exige que 2 équiv. d'hydrogène pour former de l'acide formique et il reste 1 équiv. d'hydrogène non employé. Il me semble que cette petite démonstration en faveur de l'exactitude de la formule de M. *Stædeler* n'est pas dénuée d'intérêt. Lorsqu'on traite le chloralide par une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, le surchloride formylique se décompose aussi en acide formique et chlorure potassique.

L'acide sulfurique ne dissout ni n'attaque le chloralide. Le nitrate argentique n'y produit pas de précipité, mais si l'on ajoute un peu d'ammoniaque, il se forme du formiate ammonique et du chlorure argentique qui se dissout dans l'ammoniaque en excès.

Lorsqu'on obtient du chloral dans des expériences chimiques, et particulièrement dans des opérations où l'on substitue le chlore à l'hydrogène, il n'est pas facile de le distinguer de manière à être sûr de sa présence. Pour le reconnaître en pareil cas, M. *Stædeler* a proposé de le convertir en chloralide au moyen de l'acide sulfurique. Lorsqu'on a une liqueur dans laquelle on soupçonne la présence du chloral, on la concentre en y dissolvant du chlorure calcique, et on la soumet à la distillation, en répétant cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne dans le récipient un liquide qui soit une dissolution de chloral, d'une certaine concentration. On mélange alors le produit avec plusieurs fois son volume d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe le tout d'une manière soutenue entre 120° et 130°. Cela posé, on mélange le liquide acide avec six fois son volume d'eau qu'on ajoute par petites portions et qui précipite le chloralide ainsi que d'autres matières humiques qu'on lave et qu'on sèche, puis on en extrait

le chloralide au moyen de l'éther et l'on sépare ce dernier par la distillation. Le résidu de la distillation est coloré; mais en le chauffant de nouveau avec de l'acide sulfurique, celui-ci détruit les produits accessoires, le chloralide se rend à la surface, se prend en masse cristalline pendant le refroidissement, et il ne reste plus qu'à le purifier par des cristallisations dans de l'éther mélangé avec de l'acool, comme il a été dit plus haut. On peut ensuite le soumettre à l'analyse, ou bien le traiter par de l'alcool froid, par de l'hydrate potassique, etc., etc.

Lorsque, dans une dissolution de chloral dans l'acide chlorhydrique, on plonge une tige de zinc, le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène, le chloral se détruit, la liqueur devient brune, et quand finalement l'acide est saturé de zinc, il dépose un précipité brun-clair et floconneux, qui est formé de tables hexagones microscopiques. Ce corps est un sel zincique basique dont la potasse sépare l'oxyde zincique en se colorant en brun. Les acides en extraient l'oxyde zincique et laissent une masse poisseuse brune qui répand une odeur désagréable. Lorsqu'on le chauffe dans un tube à réaction, il se carbonise et dégage du chlorure zincique qui se condense au-dessus sous la forme de gouttes.

La dissolution zincique est brune; l'eau en précipite du chlorure zincique basique, et la liqueur produit ensuite, par la distillation, un liquide neutre qui renferme un corps dont l'odeur est piquante. Le carbonate sodique ajouté au résidu en précipite l'oxyde zincique, et l'alcali se combine avec une matière brune. Les expériences sur ce corps n'ont pas été poursuivies.

La formation du chloral est accompagnée de quelques produits accessoires que M. *Stædeler* a examinés superficiellement. Ils sont oléagineux et paraissent être des oxychlorures de radicaux composés.

Le premier de ces produits, *l'huile A*, est jaune de soufre, et passe le premier à la distillation lorsqu'on redistille la dissolution brute de chloral avec du sel marin. On en obtient d'autant plus qu'on emploie plus d'amidon relativement à l'acide chlorhydrique et au manganèse.

Ce corps renferme de l'eau dont on ne peut pas le séparer sans qu'il se décompose. Quand il est exempt de chloral, il est beaucoup plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude; la dissolution froide et saturée l'abandonne presque entièrement sous la forme de gouttes oléagineuses, lorsqu'on la chauffe à 50°. On utilise cette propriété pour l'obtenir à l'état de pureté. Lorsqu'on mélange cette huile avec du chlorure calcique fondu, qui en absorbe l'eau, elle devient brune sur-le-champ; la même chose a lieu quand on l'expose dans le vide sur de l'acide sulfurique. En raison de cette circonstance, on n'a pas pu obtenir par l'analyse des résultats qui inspirassent une entière confiance. L'acide sulfurique la décompose en acide chlorhydrique et une résine. Avec la potasse, elle produit du chlorure

potassique et la même résine. Par la distillation avec un peu d'eau, elle donne naissance à l'huile suivante, tandis qu'il reste une masse poisseuse et épaisse dans la cornue.

L'*huile B* est l'huile qui passe vers la fin de la distillation de la dissolution du chloral, lorsque la température est arrivée entre 150° et 160°. Elle ressemble beaucoup à la précédente, mais elle est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

L'*huile C* est celle dont il a été question et qui possède l'odeur du surchloride formylique. Elle est incolore.

COMBINAISONS AMYLIQUES. — BIBORATE AMYLIQUE. — M. *Ebelmen* (1) a préparé le borate amylique en chauffant dans une cornue un mélange formé de 3 p. d'acide borique anhydre pulvérisé et de 2 p. d'alcool amylique anhydre. Par le simple contact il ne se développe que peu de chaleur, mais pendant la distillation l'acide borique gonfle considérablement. Sous l'influence d'une température de 130° à 180°, il ne passe presque rien à la distillation. On laisse refroidir la masse dans la cornue, on l'épuise avec de l'éther anhydre, on évapore la dissolution éthérée et l'on chauffe le résidu à 250° ou 270°. Après cette opération on obtient une masse solide transparente et jaunâtre qui est le biborate amylique. A 20° il est mou et se laisse filer. Il a la même odeur que l'alcool amylique et une saveur brûlante. Il supporte sans se décomposer une chaleur de 300°, mais à une température plus élevée il se boursoufle et laisse finalement de l'acide borique fondu. Les produits de la distillation n'ont malheureusement pas été examinés. Il se laisse allumer et brûle avec une flamme verte. Quand il est mélangé avec de l'alcool amylique, il passe à la distillation, mais lentement. L'eau le décompose en alcool amylique et acide borique. L'humidité de l'air le décompose de la même manière. Il se dissout sans altération dans l'alcool anhydre et dans l'éther. Sa composition est représentée par la formule $C^{10}H^{22}O + 2\dddot{B}$.

MM. *Ebelmen* et *Bouquet* (2) ont trouvé que lorsqu'on fait passer du gaz surchloride borique dans l'alcool amylique, ce dernier se partage en deux couches, dont la couche supérieure est un autre éther borique et la couche inférieure un liquide acide. On sépare l'éther et on le soumet à la distillation en recueillant séparément le produit qui passe avant que le point d'ébullition se soit élevé à 250°. Ce qui passe entre 250° et 280° est l'éther que l'on redistille à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il passe à la distillation au point d'ébullition constant de 275°. Cet éther est un liquide incolore oléagineux qui a une faible odeur d'alcool amylique. La pesanteur spécifique en est 0,870 à 0°. Il brûle avec une flamme blanche bordée de

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 139.
(2) Ibid., XVII, 61.

vert en produisant des fumées d'acide borique. L'eau le décompose en alcool amylique et acide borique. Il est composé de $3C^{10}H^{22}O + \dddot{B}$. La densité de sa vapeur est 10,56 d'après l'expérience, et 9,4 d'après le calcul en supposant une condensation à 4 volumes.

SILICATE AMYLIQUE. — M. *Ebelmen* (1) a aussi préparé le silicate amylique basique. Dans ce but il verse de l'alcool amylique par petites portions dans du surchloride silicique; la réaction produit un dégagement d'acide chlorhydrique et un abaissement de température. Après avoir ajouté un petit excès d'alcool amylique, il distille la liqueur. Au premier moment il passe de l'acide chlorhydrique, puis de l'alcool amylique, et lorsque le point d'ébullition est arrivé à 300°, on change de récipient. L'éther distille entre 320° et 340°. Il est incolore et transparent, mais on le soumet encore à une seconde distillation en recueillant séparément tout ce qui passe avant que le liquide bouillant ait atteint 322°, et de même ce qui passe entre 322° et 325°.

Cet éther est un liquide incolore qui a une odeur faible d'alcool amylique. Sa pesanteur spécifique est 0,868 à 20°. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool éthylique, l'alcool amylique et l'éther. Il brûle avec une flamme très blanche en répandant des fumées d'acide silicique très divisé. Il n'est pas soluble dans l'eau et en est décomposé lentement en alcool amylique et acide silicique. Il est composé de $3C^{10}H^{22}O + \dddot{Si}$. La densité de sa vapeur est 15,2 d'après l'expérience. En supposant une condensation à 3 volumes, on n'a obtenu, par le calcul, que 13,0531, ce qui tend à faire croire qu'il y a eu quelque erreur dans les pesées.

ALLOPHANATE AMYLIQUE. — M. *Schlieper* (2) a préparé l'allophanate amylique en suivant la même méthode que pour la préparation de la combinaison éthylique. Lorsqu'on fait passer dans de l'alcool amylique les vapeurs que dégage l'acide cyanurique par la distillation sèche, il s'échauffe, devient visqueux à une certaine concentration et présente des traces de cristallisation. Par le refroidissement il se prend en masse cristalline presque solide. Pour le débarrasser d'alcool amylique inaltéré et de carbamidate amylique engendré pendant l'opération, on le dissout dans l'eau et on fait bouillir la dissolution, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évapore, jusqu'à ce que la liqueur n'ait plus l'odeur d'alcool amylique, puis on la filtre bouillante. Pendant le refroidissement elle dépose de grands flocons, formés d'aiguilles fines et enchevêtrées, et qui constituent une masse écailleuse après la dessiccation.

Cet éther est blanc de neige, il a un vif éclat de nacre de perle, il est gras au toucher, sans odeur ni saveur. Il fond facilement et sublime déjà

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 155.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 23.

à 100° entre deux verres de montre. A une température plus élevée il entre en ébullition et produit de l'alcool amylique qui passe à la distillation, et un résidu cristallin d'acide cyanique. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout très bien dans l'eau bouillante. Il repousse l'eau froide comme une graisse. La dissolution bouillante et saturée se recouvre d'une pellicule chatoyante; elle est parfaitement neutre et ne précipite aucun sel métallique. Il se dissout assez bien dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque, le chlore, le brome, l'acide nitrique et l'hydrogène sulfuré sont sans action sur lui; mais la potasse, avec le concours de la chaleur, en sépare de l'alcool amylique. M. *Schlieper* l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	48,49	14	48,320
Hydrogène. . .	8,05	28	8,027
Nitrogène. . . .	16,36	4	16,086
Oxygène. . . .	27,10	6	27,569

$= C^{10}H^{22}O + C^4H^6N^4O^5$, formule qui représente l'allophanate amylique neutre. M. *Schlieper*, ne connaissant pas l'acide allophanique à l'époque où il a fait son analyse, en a calculé la composition conformément à l'ancienne opinion, dans la supposition que l'éther était du cyanurénate amylique hydraté.

FERMENTOLEUM CHÆROPHYLLI. — M. *Bley* (1) a obtenu un *fermentoleum* par la fermentation de *chærophyllum sylvestre.* 60 livres de plantes fraîches de *chærophyllum* en fleur qui avaient été exposées à la fermentation dans de l'eau ont produit ensuite par la distillation une eau distillée qui avait une odeur analogue à l'eau de sureau ou à l'eau d'*achillea millefolium.* Après avoir mélangé le produit de la distillation avec du sel marin, on l'a agité avec de l'éther et l'on a obtenu par la distillation de l'éther environ 1 drachme de *fermentoleum* possédant les propriétés suivantes : couleur brune, odeur forte, pénétrante et particulière, mais semblable à celle d'autres *fermentolea;* saveur aromatique, ni amère, ni désagréable, mais cuisant un peu au fond de la gorge; surnage sur l'eau; quelques gouttes exposées dans une cueiller de platine à + 18° se sont évaporées au bout de quelques minutes; la flamme en est très lumineuse et répand une vapeur qui excite la toux; peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences; la résine s'y dissout; l'ammoniaque produit avec cette huile une émulsion; l'eau de chlore la convertit en flocons jaunes sans faire disparaître l'odeur; elle dissout l'iode; l'acide sulfurique la dissout et donne une dissolution brune, qui a la même odeur et dans laquelle l'eau produit un trouble laiteux. L'acide nitrique la décompose avec énergie.

(1) Archiv. der Pharm., XLV, 50.

Il a aussi obtenu de la même manière un *fermentoleum* au moyen de la grande chélidoine (1). 24 livres de racines ont produit environ 50 grains d'une huile plus légère que l'eau, d'une odeur agréable qui rappelait le bouquet du vin, d'une saveur amère et piquante et moins volatile que les autres *fermentolea*, à l'exception de celle de *marrubium*. Elle était peu soluble dans l'eau et se dissolvait mieux dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. L'acide sulfurique la dissolvait sans se colorer fortement et l'eau troublait à peine la dissolution. L'acide nitrique la dissolvait avec dégagement d'oxyde nitrique ; elle ne dissolvait guère les résines, mais avec l'iode elle produisait une dissolution violette.

M. *Landerer* (2) a obtenu par la fermentation de *conium maculatum* une huile analogue incolore, qui avait l'odeur de la plante et une saveur brûlante. Elle était très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences, et n'était pas vénéneuse. 8 gouttes données à un chien et 3 gouttes à un pigeon n'ont produit aucun effet nuisible.

Nous avons maintenant appris à connaître un assez grand nombre de ces corps problématiques qui ont été désignés par *fermentolea*, et nous savons qu'on en obtient au moyen de *gentiana centaurium*, de feuilles de chêne, de sirop d'amandes, d'*achillea millefolium*, d'*echium vulgare*, d'*urtica urens*, de *salix pentandra*, de différentes espèces de plantains, et par la fermentation des pommes de terre, des raisins et du blé. En un mot, tout porte à croire que la formation de ces huiles est beaucoup plus générale qu'on ne l'a cru jusqu'ici. Il est temps maintenant d'en faire l'objet de recherches approfondies. Quand nous passons en revue les descriptions de ces huiles engendrées par la fermentation, nous trouvons qu'elles présentent toutes une certaine analogie de genre ; elles sont toutes beaucoup plus solubles dans l'eau que les huiles volatiles ordinaires, et si nous nous laissons guider par l'huile de pommes de terre, l'alcool amylique, nous sommes en droit de supposer qu'elles sont des alcools particuliers, qui peuvent se combiner avec les acides et les corps halogènes pour former des éthers composés particuliers. De ce point de vue elles acquièrent un bien plus grand intérêt que si l'on continuait à les confondre avec les autres huiles volatiles. C'est grand dommage qu'elles se forment en si faible quantité, et certainement elles ne sont pas pures à la première distillation, de sorte que ce serait assez dispendieux de s'en procurer une quantité suffisante pour en faire une recherche complète basée sur l'opinion que j'ai émise plus haut.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. — BORATE MÉTHYLIQUE. — M. *Ebelmen* (3) a préparé le biborate méthylique. On introduit dans une

(1) Archiv der Pharm., XLVIII, 156.
(2) Buchner's Rep., 2e R., XLIV, 237.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 137.

cornue tubulée, munie d'un thermomètre, des parties égales d'esprit de bois et d'acide borique anhydre réduit en poudre fine, et après quelques heures de digestion, on distille le mélange jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé entre 100° et 110°. Ce qui passe à la distillation est de l'esprit de bois. Après le refroidissement de la cornue on traite le résidu par de l'éther anhydre qui dissout l'éther borique et laisse de l'acide borique hydraté. On distille ensuite la dissolution éthérée, on chauffe le résidu à 110° et on le laisse refroidir. Le résidu est le biborate méthylique.

A la température ordinaire de l'air il est mou et se laisse filer. Il brûle avec une flamme d'un vert plus foncé que la combinaison éthylique. L'eau le décompose immédiatement, avec une forte production de chaleur, en alcool méthylique et acide borique hydraté. Lorsqu'on mélange sa dissolution dans l'alcool méthylique avec une dissolution de baryte anhydre dans le même véhicule, l'on obtient au même instant un précipité de borate barytique. M. *Ebelmen* n'a pas fait remarquer s'il reste du borate barytique neutre en dissolution dans la liqueur, ce qui serait très possible, attendu que l'eau manque pour convertir l'oxyde méthylique en alcool méthylique. La composition de cet éther s'exprime par la formule $C^2H^6O + 2\dddot{B}$.

Lorsqu'on distille l'alcool méthylique avec plusieurs fois son poids d'acide borique anhydre, il se convertit en gaz éther méthylique et l'acide borique reste à l'état hydraté.

M. *Ebelmen* et *Bouquet* (1) ont produit un autre borate méthylique, en faisant passer du gaz surchloride borique dans l'alcool amylique anhydre, comme il a été dit à l'occasion de la combinaison éthylique.

On distille dans une cornue l'éther qui se sépare, et quand le point d'ébullition devient constant, on change le récipient. Tout ce qui passe auparavant est de l'esprit de bois mélangé avec de l'acide chlorhydrique. On continue ensuite la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition recommence à s'élever, et en soumettant le produit de la distillation à une couple de distillations successives, en recueillant séparément les premières portions, on finit par obtenir l'éther à un point d'ébullition constant, à 72°.

Il est incolore, très mobile et d'une odeur pénétrante qui rappelle l'esprit de bois. Sa pesanteur spécifique est 0,9551 à 0°. Il brûle avec une flamme verte et sans laisser de résidu. L'eau le dissout, mais ne tarde pas à le décomposer en alcool méthylique et acide borique. Il est composé de $3C^2H^6O + \dddot{B}$. La densité de sa vapeur est 3,66. En supposant la condensation à quatre volumes, on arrive par le calcul à 3,5903.

Lorsque dans la préparation de ce corps on emploie de l'esprit de bois

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 59.

qui n'est pas parfaitement exempt des matières qui l'accompagnent, on n'obtient point l'éther sous la forme d'une couche séparée, mais un liquide brun qui à la distillation par l'ébullition jusqu'à 80° produit un liquide dans lequel l'éther se sépare. Il reste dans la cornue une masse noire qui s'élève à plus de la moitié du poids de l'alcool méthylique employé.

On n'a pas réussi à préparer le silicate méthylique; l'esprit de bois noircit sous l'influence du surchloride silicique et donne des produits de distillation fétides.

ACÉTATE MÉTHYLIQUE ET CHLORE. — M. *Cloez* (1) a observé que l'acétate méthylique donne avec le chlore le même produit de métamorphose que le formiate éthylique. Ce fait ne semble cependant pas avoir attiré l'attention sur la contradiction qu'offre le résultat à l'égard de l'opinion qui consiste à envisager ces produits de métamorphoses comme des éthers, dans lesquels le chlore est substitué à l'hydrogène et y joue le même rôle. Cependant l'on devrait croire qu'un fait qui est naturel par lui-même, mais en contradiction avec la théorie sur laquelle on se fonde, serait de nature à éveiller quelque peu l'attention.

CINNAMATE MÉTHYLIQUE. — M. *E. Kopp* (2) a préparé le cinnamate méthylique en faisant passer du gaz acide chlorhydrique jusqu'à saturation dans de l'esprit de bois contenant de l'acide cinnamique en suspension. L'éther ayant été précipité au moyen de l'eau, on l'a séché et soumis à une seconde distillation sur de l'oxyde plombique. Il constitue un liquide oléagineux incolore, doué d'une odeur aromatique agréable. Sa pesanteur spécifique est 1,106 et son point d'ébullition 241°.

RHODANURE MÉTHYLIQUE. — M. *Cahours* (3) a obtenu le rhodanure méthylique en distillant un mélange de parties égales de rhodanure potassique et de sulfate méthylico-potassique en dissolutions concentrées. La distillation demande beaucoup de précautions, parce que l'ébullition occasionne de violents soubresauts, et elle exige une cornue élevée et d'une contenance dix fois plus considérable que le volume de la masse employée, pour éviter des projections dans le col de la cornue. Les vapeurs d'eau entraînent à la distillation un liquide oléagineux pesant et jaunâtre, qui est le rhodanure méthylique. Il ne reste plus qu'à le sécher sur du chlorure calcique et à le soumettre à une nouvelle distillation.

Le rhodanure méthylique est un liquide incolore, transparent, d'une odeur suffocante qui rappelle l'oignon; la pesanteur spécifique en est 1,115 à + 16°. Il bout entre 132 et 133°. L'eau en dissout très peu, mais elle en prend l'odeur. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 16.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 282.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 261.

l'éther. L'acide nitrique d'une force moyenne le dissout aussi avec le concours de la chaleur, mais il le dépose de nouveau pendant le refroidissement.

Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	32,98	4	32,858
Hydrogène. . .	4,21	6	4,094
Nitrogène. . . .	19,04	2	19,143
Soufre.	43,97	2	43,905

$= C^2H^6 + C^2N^2S^2$. D'après l'expérience, la densité de sa vapeur est 2,549 à 2,57. D'après le calcul de la condensation des éléments à 4 volumes, elle est 2,527.

Il absorbe lentement le chlore gazeux, à la lumière diffuse, et dépose de beaux cristaux de chlorure cyanique. L'hydrate potassique le décompose à l'aide de la chaleur et donne naissance à de l'ammoniaque, du bisulfure méthylique, du carbonate potassique et du cyanure potassique.

L'ammoniaque le convertit assez vite en un corps humique brun (paracyanogène) et une matière cristallisable, dont la quantité est toutefois très peu considérable.

Une dissolution alcoolique de bisulfure potassique le convertit en rhodanure potassique et bisulfure méthylique.

BISULFURE MÉTHYLIQUE. — M. *Cahours* (1) a aussi préparé directement le bisulfure méthylique. On l'obtient en distillant un mélange de dissolutions concentrées de bisulfure potassique et de sulfate méthylico-calcique. Lorsque le sulfure potassique ne renferme pas de sulfure supérieur, le bisulfure méthylique passe presque entièrement entre 110 et 120°. On le sèche ensuite sur du chlorure calcique et on le distille de nouveau, en recueillant séparément le produit qui passe entre 116 et 118°, qui est le bisulfure méthylique. Le résidu donne plus tard, entre 160 et 170°, un second produit qui renferme une combinaison plus sulfurée.

Le bisulfure méthylique est un liquide incolore, transparent et très réfringent. Il a une odeur d'oignon insupportable et très persistante. Sa pesanteur spécifique est 1,046 à +18°. Il bout entre 116 et 118° ; il est très inflammable et brûle avec une flamme bleue qui répand l'odeur de l'acide sulfureux. Il est à peine soluble dans l'eau, mais il se mélange dans toutes les proportions avec l'alcool et l'éther. On peut le distiller sans altération sur une dissolution de potasse concentrée. L'acide sulfurique froid le dissout sans l'altérer ; mais, sous l'influence de la chaleur, ils se décomposent mutuellement.

L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, p. 257.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	25,45	2	25,500
Hydrogène. . .	6,40	6	6,355
Soufre. . . .	67,90	2	68,145

$= C^2H^6S^2$. La densité de sa vapeur est 3,287 d'après l'expérience, et 3,2565 d'après le calcul de la condensation à 2 volumes.

L'acide nitrique étendu ne l'attaque pas, mais l'acide d'une force moyenne l'attaque avec une grande violence, et donne naissance à un acide nitrique copulé, dont la composition n'a pas encore été déterminée. Il est probable qu'elle correspond à celle des combinaisons analogues de l'éthyle et de l'amyle. Le sel potassique de cet acide cristallise en aiguilles qui ont l'aspect de l'asbeste; le sel barytique en tables brillantes et les sels strontique et plombique sont aussi cristallisables.

TRISULFURE MÉTHYLIQUE. — M. *Cahours* a remarqué que lorsque l'on emploie KS^5 au lieu de KS^2 dans la préparation du corps précédent, l'on obtient d'abord du bisulfure méthylique, et que si l'on change le récipient lorsque le point d'ébullition du mélange dans la cornue est arrivé à 200°, il passe du trisulfure méthylique sous la forme d'une huile jaunâtre, qui donne du reste les mêmes réactions chimiques que la précédente. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	19,26	2	19,02
Hydrogène.	4,80	6	4,74
Soufre.	75,60	3	76,24

$= C^2H^6S^3$.

SULFOCARBONATE MÉTHYLIQUE. — M. *Cahours* (1) a préparé le sulfocarbonate méthylique en distillant un mélange de dissolutions concentrées de sulfocarbonate potassique et de sulfate méthylico-calcique. La nouvelle combinaison passe à la distillation avec les vapeurs d'eau, sous la forme d'une huile jaunâtre qui se rassemble au fond de l'eau condensée. Pour l'avoir pure, il suffit de la laver avec de l'eau, de la sécher sur du chlorure calcique et de la distiller de nouveau.

Le sulfocarbonate méthylique est un liquide jaune, d'une odeur pénétrante; la pesanteur spécifique en est 1,159 à +18°; il bout entre 204 et 205°; il est à peine soluble dans l'eau, mais il se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. M. *Cahours* l'a trouvé composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	26,39	3	26,052
Hydrogène. . . .	4,52	6	4,328
Soufre.	69,30	3	69,620

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XIX, 158.

$= C^2H^6S + CS^2 = \overset{\prime}{Me}\overset{\prime\prime}{C}$. La densité de sa vapeur est 4,652 d'après l'expérience, et 4,7815 d'après le calcul de la condensation à 2 volumes.

Le brome l'attaque vivement et le convertit en un corps cristallisé orange, qui ressemble au bichromate potassique, qui est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui se dissout en faible quantité dans l'éther ; cette dissolution le dépose pendant l'évaporation spontanée en aiguilles déliées, brillantes et oranges. M. *Cahours* croit que dans ce corps 1 molécule d'hydrogène du précédent est remplacée par 1 molécule de brome ; mais il n'a pas ajouté si par molécule il entend un atome ou un équivalent. Le chlore peut aussi s'y substituer à l'hydrogène. Une dissolution alcoolique de potasse le transforme en oxysulfocarbonate méthylico-potassique et une huile qui se sépare et paraît être du bisulfure méthylique.

Oxysulfocarbonate méthylique. — M. *Zeise* (1) et plus tard M. *Cahours* (2) ont préparé l'oxysulfocarbonate méthylique (comparez p. 306). Leurs résultats s'accordent d'une manière générale. Pour le préparer, on dissout de l'oxysulfocarbonate méthylico-potassique dans de l'alcool méthylique anhydre et l'on introduit peu à peu une quantité convenable d'iode ; ce dernier se dissout, il se dépose des cristaux de soufre et de l'iodure potassique, tandis qu'un gaz se dégage, qui a l'odeur de l'hydrogène sulfuré, bien qu'il en renferme très peu, mais qui est de l'oxyde carbonique, et qui explique l'emploi du carbone et de l'oxygène qu'on n'avait pas pu découvrir dans les expériences sur la préparation de la combinaison éthylique correspondante (Rapport 1846, p. 448). L'eau, ajoutée à la dissolution claire, en précipite l'oxysulfocarbonate méthylique, qui, après avoir été débarrassé de l'eau et du soufre, et distillé, constitue un liquide très fluide, jaunâtre, d'une odeur pénétrante, persistante, un peu aromatique, mais désagréable. M. *Zeise* lui attribue une saveur douceâtre. D'après M. *Cahours*, la pesanteur spécifique en est 1,143 à + 15°, et le point d'ébullition est situé entre 170 et 172° ; M. *Zeise* a trouvé 1,17 pour la pesanteur spécifique (la température n'a pas été indiquée), et le point d'ébullition vers 154°. Il ne s'enflamme que lorsqu'il a été chauffé préalablement, et brûle avec une flamme claire qui répand l'odeur de l'acide sulfureux. Voici les résultats de leurs analyses :

	Trouvé.		At.	Calculé.
	M. Zeise.	M. Cahours.		
Carbone . .	28,734	29,60	19	29,486
Hydrogène. .	5,300	5,07	18	4,899
Soufre. . .	52,100	52,31	6	52,532
Oxygène. .	13,866	13,02	3	13,083

(1) Oversigt over det K. Dansk Vidensk. Selskabs Forhandlinger. Mœdet 17 april 1846, p. 55.

(2) Comptes Rendus, 26 oct. 1846, et Ann. de Chim. et de Phys., XIX, 158.

$= C^2H^6O\ddot{C} + 2C^2H^6S\overset{\prime\prime}{C} = \dot{Me}\ddot{C} + 2\overset{\prime}{Me}\overset{\prime\prime}{C}$. M. *Cahours* a trouvé pour la densité de sa vapeur 4,266 ; le calcul a conduit à 4,2245, en supposant que les 36 volumes simples soient condensés en 6 volumes. Chacun des éléments composés, le carbonate méthylique et le sulfocarbonate méthylique, constitue à l'état de vapeur 2 volumes pour 1 atome ; d'où il résulte que ces 6 volumes sont combinés sans condensation.

Lorsqu'on fait digérer une petite quantité de cette combinaison dans une dissolution alcoolique de potasse, le mélange ne tarde pas à déposer du carbonate potassique ; il s'en forme peu à peu plus que le sel ne contient d'acide carbonique, de sorte que finalement le sulfocarbonate méthylique se convertit en sulfhydrate méthylique.

Le chlore transforme cette combinaison, à la lumière diffuse, en un corps cristallisé, qui fond quand on l'expose aux rayons du soleil, et qui finit par produire des aiguilles cristallines.

OXYDE ÉNYLIQUE. — M. *Heintz* (1) a examiné le produit oléagineux qui se forme en petite quantité lorsqu'on prépare l'alcool énylique (acétone) par la distillation sèche d'un mélange d'acétate plombique avec la moitié de son poids de chaux. L'eau le sépare de l'alcool énylique ; il contient plusieurs produits de métamorphose oléagineux de l'acide acétique, qu'on peut séparer les uns des autres au moyen d'une distillation fractionnée, après les avoir séchés sur du chlorure calcique. M. *Heintz* a recueilli séparément le produit qui passait entre 120° et 130° ; le point d'ébullition s'est ensuite élevé à 300°, et finalement il est resté dans la cornue une masse goudronneuse.

En distillant une seconde fois et avec précaution le premier de ces produits, il a obtenu un corps huileux incolore qui possédait les propriétés et la composition de l'oxyde énylique. Voici le résultat de l'analyse (C = 75,12, H = 12,48) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	73,544	6	73,513
Hydrogène. . .	10,272	10	10,179
Oxygène. . . .	16,184	1	16,310

$= C^6H^{10}O$, formule qui représente la composition de l'oxyde énylique.

Les huiles qui passent à une température plus élevée sont des mélanges qui renferment peut-être des combinaisons de même nature, mais dans lesquelles la proportion de carbone augmente de plus en plus, à mesure que le point d'ébullition s'élève, tandis que l'hydrogène diminue. Il n'a pas réussi à les séparer, et n'a trouvé aucun corps correspondant à la dumasine de M. *Kane* (Rapport 1839, p. 578, éd. s.).

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 277.

Acides sulfonaphtaliques. — M. *Laurent* (1) a signalé d'une manière fugitive l'existence de quelques acides sulfuriques copulés, dont la copule est le chlorure ou le bromure de radicaux composés qui résultent de l'action du brome sur les combinaisons naphtaliques. Il est probable qu'une description détaillée de ces acides sera publiée plus tard, de sorte que nous aurons l'occasion d'y revenir.

Recherches analytiques sur différentes plantes. — **Café.** — M. *Payen* (2) a essayé d'analyser le café, et y a signalé les éléments suivants :

Lignine (cellulose)	34
Eau hygroscopique	12
Graisse	10 — 13
Gomme (dextrine, sucre de raisin) acide végétal indéterminé	15,5
Légumine	10
Caféate de caféine et de potasse	3,5 — 5
Caféine libre	0,8
Matière nitrogénée (?)	3
Huiles volatiles de plusieurs espèces	0,003
Cendres, éléments ordinaires	6,697

L'acide végétal indéterminé ne serait-il point l'acide cafétannique qui manque dans cette analyse ?

Ergot de seigle. — M. *Bonjean* (3) a publié une analyse de seigle ergoté dans lequel il a trouvé :

Huile grasse (vénéneuse)	37,50
Ergotine et matière extractive	13,25
Résine brune	2,35
Corps rouge pulvérulent (ergotine de M. Wiggers)	0.40
Stéarine	0,63
Gomme	1,62
Gluten végétal	0,12
Matière colorante violette	0,40
Fungine	5,25
Chlorure sodique	1,12
Phosphate potassique et phosphate magnésique	0,75
Sous-phosphate calcique (terre d'os)	3,43
Oxyde ferrique	0,31
Acide silicique	0,87
Lignine (cellulose)	24,35
Eau	3,25

(1) Revue scientif. et industr., XXXVI, 234.

(2) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 461.

(3) Traité théor. et prat. de l'ergot de seigle (voy. p. 258).

Il y a trouvé en outre des traces de sucre de raisin, d'une matière odorante et d'oxyde cuivrique (?).

Analyses de plantes. — M. *Reinsch* (1) a examiné le *spartium scoparium*, et y a trouvé, outre les éléments végétaux ordinaires, une grande quantité de gélatine végétale, qui pouvait être précipitée par une dissolution d'acide tannique, et une matière amère particulière analogue à celle du cassis, et qui est *probablement* cristallisable. Dans la racine, il a trouvé de l'amidon; mais le tronc et les branches n'en contenaient point.

Il a aussi examiné la racine de sumbul (2), et y a trouvé une résine qu'il a désignée par acide sumbulamique, et qui, à ce qu'il croit, produit une combinaison de la résine avec l'oxyde éthylique lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans la dissolution alcoolique.

M. *Bley* (3) a fait des expériences sur les éléments des fleurs de *plantago media*, et y a trouvé, outre les éléments ordinaires, une matière colorante rouge et une huile volatile qui s'altère facilement.

M. *E. Robiquet* (4) a analysé l'*aloë socotrina*, qu'il a trouvé composé de :

Aloétine	85,00
Ulmate potassique	2,00
Sulfate calcique	2,00
Acide tannique	0,25
Albumine	8,00
Carbonate potassique et carbonate et phosphate calcique	trace.

M. *Riegel* (5) a fait des recherches sur les éléments des champignons.

M. *Goldmann* (6) a examiné la matière contenue dans *pezia inquinens*.

Analyses de cendres. — M. *Knop* (7) a émis quelques considérations sur la meilleure manière de déterminer les cendres, et a fait une exposition générale des analyses de cendres qui ont été faites. A l'égard de l'alumine qui a été trouvée dans les cendres de quelques lichens, M. *Knop* (8) a fait observer qu'elle était due au hasard, et que sa présence était purement mécanique. Je dois cependant rappeler à cette occasion que le *lycopodium complanatum* contient du tartrate aluminique qui peut en être

(1) Jahrb. für pr. Pharm., XII, 141.
(2) Jahrb. für pr. Pharm., XIII, 68.
(3) Archiv der Pharm., XLVI, 169.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., X, 173.
(5) Jahrb. für pr. Pharm., XII, 168.
(6) Pogg. Ann., LXVII, 129.
(7) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 14.
(8) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 347.

extrait, et qu'on utilise en teinture pour mordancer. M. *Crasso* (1) a analysé les cendres des pampres de vigne. MM. *Zaalmüller*, *Fleitmann* et *Horsford* (2) ont analysé les cendres de *spinacea oleracea*, *scirpus lacustris*, *lolium perenne* et *trifolium pratense*. M. *Petzholdt* (3) a comparé la cendre de froment sain avec celle de froment niellé. M. *Erdmann* (4) a publié des notices importantes sur les cendres des graines sulfurées.

M. *Daubeny* (5) a décrit des expériences d'agriculture sur l'assolement, dans lesquelles il a fait croître, dans des années successives, des plantes dans des terrains différents, et il a trouvé par l'analyse que les cendres de la même plante dans différentes années présentaient des compositions très différentes. Il a opéré sur du blé, des pommes de terre, des navets, du chanvre et du lin. Ces expériences ont montré que ni la quantité absolue de la cendre, ni les proportions relatives des éléments pour une même plante ne sont les mêmes. Il a trouvé d'une manière générale que, quel que soit le terrain, la cendre ne contient que très peu de soude, sous une autre forme que celle de chlorure sodique, et que c'est principalement la potasse qui entre dans les combinaisons organiques, qui par la combustion mettent l'alcali en liberté. Quant aux détails intéressants de ces expériences, je dois renvoyer au mémoire original, parce qu'ils sont plutôt du ressort de l'agronomie que de celui de la chimie.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 67.
(2) Ibid., LVIII, 380-391.
(3) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 48.
(4) Ibid., XXXIX, 275.
(5) Ibid., XXXIX, 71.

CHIMIE ANIMALE.

TRAVAUX PHYSIOLOGIQUES. — M. *Matteucci* (1) a publié un ouvrage sur les phénomènes physiques des corps vivants. Cet ouvrage traite de l'absorption par capillarité, de l'endosmóse et exosmose, de la digestion, de l'assimilation, de la respiration, de la formation du sang, de la nutrition, du développement de chaleur et d'électricité, de l'influence de l'électricité, du développement de lumière, des effets de la pesanteur, de la chaleur et de la lumière, de la force des nerfs et des muscles, de la circulation des fluides animaux, de la voix, de l'ouïe et de la vue. Il n'expose au fond aucun fait nouveau, mais il réunit avec une grande clarté les données les plus anciennes, les nouvelles et les dernières qui ont été publiées sur ce sujet. Cet ouvrage a le grand mérite de ne pas chercher à tirer des conséquences des faits qui ne reposent pas directement sur l'expérience, et de mettre nettement en évidence tout ce que nous n'avons pas encore réussi à expliquer. De ce point de vue il se place dans un jour très avantageux et fait une diversion des plus agréables aux physiologies de probabilités chimiques en vogue aujourd'hui et qui cherchent, par les phrases les plus convaincantes, à nous persuader que nous comprenons ce que nous sommes encore très loin de pouvoir comprendre. Prenons un exemple : l'on se rappelle que M. *Liebig* augmente le nombre d'unités de chaleur que produit une quantité donnée de carbone et d'hydrogène par la combustion, au-delà du nombre fourni par l'expérience, pour que la quantité de chaleur qui se développe dans un animal vivant soit égale à celle que le carbone et l'hydrogène, dans un mélange d'acide carbonique et d'eau, devraient produire en brûlant dans le gaz oxygène et en

(1) Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants, par *C. Matteucci*, Paris, V. Masson.

se convertissant en acide carbonique et eau ; à cette occasion M. *Matteucci* fait observer, après avoir mentionné les théories de M. *Liebig* et de M. *Dumas* sur les aliments non nitrogénés envisagés comme combustible, que bien qu'on ne puisse contester que le carbone et l'hydrogène qui se convertissent par voie humide en acide carbonique et eau, en même temps qu'ils se séparent d'une combinaison organique dont ils faisaient partie, produisent de la chaleur, il est impossible que la quantité de chaleur développée soit la même que lorsque du carbone et de l'hydrogène à l'état isolé se convertissent dans le gaz oxygène en acide carbonique et eau. Lors de la première combinaison du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, il a dû y avoir un développement de chaleur, qui doit diminuer d'autant celui qui résulte de la transformation subséquente en acide carbonique et eau. Or tant que l'on ne connaîtra pas cette quantité de chaleur qu'il faut retrancher, l'on n'aura aucune base sur laquelle on puisse fonder des calculs pour se rendre compte de la chaleur qui est développée dans le corps vivant en vertu de la formation d'acide carbonique et d'eau ; et il est évident qu'il doit exister une autre source de chaleur qui sert en même temps à la régler et qui nous est encore inconnue.

L'exposition de l'influence de l'électricité et de son développement par les muscles et les nerfs (Rapport 1844, p. 368) occupe, comparativement, un espace assez grand de cet ouvrage ; mais c'est une chose tout à fait inévitable, car lorsqu'il s'agit d'exposer et de débrouiller les faits scientifiques et qu'on n'a pas encore trouvé le vrai bout de l'écheveau, on ne peut pas distinguer avec certitude les faits essentiels de ceux qui ne le sont pas. M. *Matteucci* réitère ici sa conviction sur l'impossibilité de prouver que les nerfs exercent leur action en vertu de *courants électriques* (Rapport 1846, p. 470), et il arrive à la conclusion que la force des nerfs est quelque agent particulier, d'une nature analogue à l'électricité, la lumière et la chaleur, et qu'elle présente une si grande similitude avec l'électricité que, comme cette dernière, elle produit des phénomènes d'induction, dont il démontre la présence d'une manière claire et intéressante, et dont le courant emploie les nerfs comme conducteurs. Cette hypothèse est une du petit nombre de celles que M. *Matteucci* s'est permis de faire.

On peut appliquer à cette opinion l'ancien adage, *entia præter necessitatem multiplicat*. Comme nous savons, soit par les expériences de M. *Matteucci*, soit par celles d'autres savants, que des parties du système nerveux de certains animaux peuvent non seulement développer de l'électricité, mais aussi donner lieu à de puissantes décharges, qui ont été reconnues pour être dues à l'électricité, il est évident que l'électricité est une force qui peut être excitée par le système nerveux et employée par lui dans certaines circonstances. Or, bien que les expériences de M. *Matteucci*

prouvent que l'action des nerfs ne consiste pas à propager un courant électrique comme ce dernier se propage dans un conducteur métallique, il ne s'ensuit pas que le système nerveux des animaux doive engendrer une force particulière qui disparaît avec lui et qui n'existe pas dans la nature en dehors des nerfs. L'état éphémère de cette force prouve déjà contre elle. Il semble plus naturel d'attribuer ces effets à la force générale et fondamentale de la nature morte et de la nature vivante, l'électricité, mais qui dans ce cas particulier ne s'exercerait pas sous la forme de courants ordinaires, mais sous une autre des nombreuses formes sous lesquelles ses effets se manifestent et que nous n'avons pas encore réussi à démêler. Si l'on considère simplement la production de cette force par l'induction, et les différentes modifications que la présence simultanée d'un courant magnétique peut occasionner à l'induction du courant électrique, l'on doit reconnaître que l'existence d'une nouvelle force particulière dans l'*aura nervea* devient encore moins admissible, et il est probable que dans la suite on pourra réussir à démontrer que l'agent qui réside dans le système nerveux est la force fondamentale et générale de la nature se manifestant sous une forme tout à fait particulière à l'organisme animal.

M. *Matteucci* a rendu par son ouvrage un grand service à la physiologie. Tous les savants et même ceux qui se sont tenus au courant des progrès de la science, de manière à n'ignorer aucun des faits particuliers, trouveront un très grand intérêt à les avoir tous rassemblés et formant un corps de doctrine.

M. *Matteucci* (1) a, en outre, continué ses expériences, sur la production de courants électriques, par le contact de différentes parties de l'organisme et dans un certain ordre, et a confirmé par ses nouvelles recherches l'observation qu'il a faite précédemment, que lorsque, dans une grenouille récemment tuée, on fait passer le courant positif de la moelle épinière aux extrémités, l'effet produit par le circuit fermé est plus intense et épuise plus rapidement l'excitabilité du nerf, bien que les muscles soient en repos pendant cette expérience, que lorsqu'on fait passer le courant négatif dans la même direction ; dans cette dernière disposition, l'excitabilité du nerf non seulement se maintient mieux sous l'influence du courant continu, mais elle est même rehaussée considérablement dans le cas où avant l'expérience elle aurait été affaiblie. Cette observation est importante, et il faut espérer qu'on arrivera plus tard à découvrir la cause de ce phénomène, qui pourra jeter beaucoup de lumière sur la nature de l'agent qui réside dans le système nerveux.

EXPÉRIENCES SUR LA DIGESTION. — M. *Boussingault* (2) a fait sur la

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVIII, 109, et XIX, 52.
(2) Ibid., XVIII, 444.

digestion des expériences fort remarquables ; je ne peux rendre compte ici que des résultats généraux, parce que cela m'entraînerait trop loin d'entrer dans la description des opérations et les détails d'un sujet qui est complétement dans le domaine de la physiologie proprement dite.

La circonstance qui a occasionné ces expériences est que M. *Boussingault* avait remarqué que du riz pris dans le gésier d'un canard renfermait plus de graisse que le même riz n'en contenait avant d'avoir été avalé par le canard. Cette graisse avait-elle été engendrée par le riz lui-même ? Pour résoudre cette question il a laissé vivre le canard trente-six heures sans lui donner de nourriture, mais en lui fournissant de l'eau à discrétion. Après l'avoir tué, il a trouvé que l'estomac et les intestins n'étaient pas vides, que les sécrétions avaient continué à s'opérer, et bien que les intestins ne continssent pas d'aliments, il s'y trouvait des matières qui y avaient été sécrétées pendant l'expérience, que ces matières renfermaient une grande quantité de graisse, correspondante à l'excès de graisse survenu dans le riz, et qu'une petite quantité d'acide urique s'était sécrétée à l'extrémité de l'intestin. Ayant obtenu la même quantité de graisse et d'acide urique dans trois canards qui avaient été soumis au même traitement, il a pu procéder aux expériences sur la formation de la graisse au moyen des aliments.

Après un jeûne de trente-six heures également, il a laissé des canards se bourrer d'aliments très variés et les a tués au bout de dix heures lorsque la digestion était achevée.

En retranchant la graisse fournie par les fluides du canard et accumulée dans l'intestin, de celle qui a été trouvée dans les matières que contenait l'intestin, M. *Boussingault* a trouvé qu'une partie de la graisse qui fait partie de la composition du riz avait été absorbée.

L'amidon et le sucre n'engendraient point de graisse pendant la digestion ; la gomme arabique n'éprouvait aucune altération par la digestion et était évacuée avec les excréments. La quantité d'acide urique dans les excréments était la même lorsque le canard était nourri de ces substances et lorsqu'on le privait de toute nourriture.

La partie grasse du lard était absorbée en raison de 0,84 gramme par heure, et l'excédant, qui n'avait pas le temps d'être absorbé, était évacué avec les excréments ; ces derniers ne renfermaient pas plus d'acide urique que lorsque le canard ne recevait pas de nourriture.

Le cacao donnait lieu à la même absorption de graisse par heure, et l'excès suivait les excréments.

L'albumine, la fibrine et la caséine, exemptes de graisse, produisaient moins de graisse pendant la digestion et une forte proportion d'acide urique dans les excréments.

La gélatine donnait le même résultat. M. *Boussingault* signale cette

expérience comme une nouvelle preuve de l'inexactitude de l'opinion émise et défendue par M. *Magendie*, savoir : que la gélatine est entièrement dépourvue de propriétés nutritives.

La viande remplissait toutes les conditions d'une substance nutritive, parce qu'elle contient toutes les matières nécessaires à la nutrition, et elle était la seule que les canards mangeassent de bon gré.

En comparant la quantité de carbone contenue dans ces aliments avec celle que rend le canard dans un temps donné par la respiration, sous la forme d'acide carbonique, il a trouvé que ce n'est que la viande et la gélatine qui en renferment suffisamment, et que tous les autres ne contiennent pas assez de carbone, dont la quantité doit par conséquent être augmentée par l'addition à la nourriture d'autres matières non nitrogénées (le combustible, selon la théorie de MM. *Liebig*, *Dumas* et *Boussingault*).

M. *Bernard* (1) a montré par une fort jolie expérience que la nature du chyle et de l'urine dépend de la nature des aliments. Il admet que le caractère du chyme des animaux carnivores est d'être acide, celui du chyle d'être laiteux, et celui de l'urine d'être claire, jaune d'ambre et acide ; chez les herbivores, au contraire, le chyme est alcalin, le chyle clair, et l'urine trouble et alcaline.

Ayant nourri des lapins de viande cuite, et des chiens de bouillie de pommes de terre et de carottes, l'urine des premiers présentait tous les caractères de celle des animaux carnivores, et celle des chiens était en tout semblable à l'urine des herbivores. Bien que ce résultat eût pu être prévu *à priori*, il est cependant très intéressant. Il a en outre confirmé l'expérience plus ancienne sur l'influence des nerfs de la huitième paire sur la digestion, en coupant les ramifications qui se rendent à l'estomac et en observant que la digestion était interrompue. Il est à regretter qu'il n'ait pas examiné à cette occasion l'expérience de M. *Wilson*, qui avait remarqué que lorsqu'on fait passer un courant électrique faible dans les nerfs coupés, la digestion continue sans interruption.

Ossification chez le cochon. — M. *Boussingault* (2) a fait des expériences sur le développement des os chez le cochon. Les résultats en sont rassemblés dans le tableau qui suit :

(1) Comptes rendus, XXII, 534.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 486.

AGE	POIDS du cochon.	SQUELETTE séché à l'air.	SQUELETTE après la calcination.	ACIDE phosphorique.	CHAUX.
	kilogr.	grammes.	grammes.	gramm.	gramm.
A la naissance	0,65	48	21	9	10
A huit mois.	60,55	2901	1353	591	701
Augmentation pour les 8 mois.	59,95	2853	1332	582	691
Augmentation par jour. .	—	11,7	5,5	2,4	2,8
A onze mois et demi . .	67,24	3407	1586	711	841
Augmentation pour 93 jours.	6,69	554	254	129	150
Augmentation par jour. .	—	6	2,6	1,4	1,6

Les os calcinés du cochon le plus âgé ont fourni à l'analyse :

Chaux	53,0
Magnésie.	1,8
Sel alcalin.	0,4
Acide phosphorique.	44,8

L'acide carbonique a été entièrement chassé par la calcination. M. *Boussingault* représente la composition du phosphate calcique des os par la formule $\dot{Ca}^3 \overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$, ce qui est une erreur ; la véritable formule est $\dot{Ca}^2 \overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 2\,\dot{Ca}^3 \overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$.

Ces résultats prouvent que, pendant la première période de la vie, les os augmentent dans une proportion plus forte que dans les périodes postérieures. Pendant les quatre-vingt-treize derniers jours, le cochon a été nourri de bouillie de pommes de terre dans laquelle il y avait 544 kilogrammes de pommes de terre, dont on a déterminé par l'analyse la quantité d'acide phosphorique et de chaux. Elles renfermaient de l'acide phosphorique en excès et seulement 98 grammes de chaux ; malgré cela, les os avaient gagné, pendant ce temps, 150 grammes de chaux, et les excréments, qui ont été analysés de temps à autre, avaient entraîné 216 grammes de chaux. Par conséquent, l'excès de la chaux accumulée dans les os et entraînée par les excréments était de 268 grammes en sus de celle fournie par les pommes de terre consommées. Cet excès de chaux, si extraordinaire en apparence, est dû à une source très naturelle, savoir, à l'eau que l'on donnait à boire au cochon, et dans laquelle on faisait bouillir les pommes de terre. Cette eau renfermait, sur 100,000 p., 19,9 p. de chaux pure, et il en a consommé 900 litres pendant les quatre-vingt-treize jours. Si l'on fait la somme de la chaux contenue dans l'eau et dans les pommes de terre, on arrive à 277 grammes, tandis que celle de la

chaux, qui est restée dans les os, et qui a été évacuée avec les excréments, est 268 ; ces deux sommes ne diffèrent que de 9 grammes, dont la perte s'explique facilement par l'eau et la nourriture qui sont répandues et éparpillées pendant les repas sans qu'on puisse l'éviter.

SANG. — L'ALCALI DU SANG EST-IL CARBONATÉ ? — M. *Liebig* (1) a cherché à démontrer que le sang ne contient pas de carbonate alcalin. Il étendait 4 à 5 livres de sang de bœuf du double de son volume d'eau, le coagulait par l'ébullition, exprimait le caillot et évaporait dans une cornue une quantité de la liqueur claire et alcaline égale à celle du sang employé, jusqu'à ce qu'il n'en restât environ que 40 centimètres cubes. Ce résidu était un sirop brun-verdâtre, qu'il partageait en deux parties égales. Il introduisait l'une des portions dans une cloche renversée sur du mercure et la neutralisait avec de l'acide chlorhydrique sans qu'il s'en dégageât d'acide carbonique. L'autre portion, exposée sur du mercure à une atmosphère d'acide carbonique, absorbait trois fois son volume d'acide carbonique. M. *Liebig* a conclu de ces expériences que l'alcali du sang n'est point carbonaté, et que, selon toute apparence, l'alcali libre y est contenu sous la forme de phosphate sodique basique, $\dot{Na}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, conformément à l'idée émise par M. *Enderlin*, en se fondant sur ses expériences sur la cendre du sang.

Sur ces entrefaites, M. *Marchand* (2) s'est avancé, et a fait observer que l'on n'était nullement autorisé à conclure de la composition de la cendre la combinaison dans laquelle une base inorganique se trouve dans une matière organique avant l'incinération. Il a rappelé à cette occasion que le sang renferme une quantité considérable d'acide carbonique, particulièrement le sang veineux, et qu'il est indispensable que l'acide carbonique partage l'alcali avec le phosphate alcalin, et cela d'autant plus que l'acide carbonique qu'on fait passer dans une dissolution de $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ s'empare, comme l'on sait, d'une partie de la soude, et ramène le phosphate sodique au degré de saturation dans lequel il se trouve dans un mélange convenable de $\dot{Na}\, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ avec $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, c'est-à-dire dans lequel il a une réaction parfaitement neutre. Ce fait ne peut pas être contesté. M. *Marchand* a répété l'expérience de M. *Liebig*, et a trouvé que lorsqu'on sature le sirop brun-verdâtre par de l'acide sulfurique, et qu'on chauffe ensuite le mélange jusqu'à l'ébullition, il s'échappe une petite quantité d'acide carbonique qui produit, dans de l'eau de baryte, un précipité qui se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique.

Depuis une dizaine d'années bientôt, nous avons vu sortir si souvent

(1) Ann. der Chim. und Pharm., LVII, 126.
(2) Journ. für pr. Chemie., XXXVII, 321.

du laboratoire de Giessen des expériences sur la chimie animale qui étaient si superficielles et prématurées, et dont le défaut d'exactitude a été mis plus tard en évidence, que nous ne pouvons accueillir qu'avec la plus grande réserve toutes les données sur la chimie animale qui en proviennent. Il est patent que le maître n'a commencé que tardivement à acquérir quelques connaissances sur ce sujet, et les élèves qui travaillent sous sa direction doivent être naturellement trop près de leur début dans la carrière chimique.

La question controversée dont il s'agit ici n'est point aussi simple qu'elle en a l'air. Lorsque j'ai analysé le sang (1), il y a quarante ans, j'ai trouvé qu'il contenait une très petite quantité de phosphate sodique, et que, dans la liqueur du sérum coagulé, l'eau de baryte produisait un précipité très faible, et l'eau de chaux presque point. J'ai montré que la majeure partie de l'acide phosphorique qui se trouve dans les cendres du sang, et tout l'acide sulfurique qu'elles renferment, sont engendrés par la combustion du phosphore et du soufre, qui faisaient partie des éléments albumineux du sang. Lorsqu'on coagule le sérum du sang par l'ébullition dans l'eau, qu'on lave le coagulum à l'eau bouillante, qu'on le sèche et qu'on le brûle, on obtient 1,8 p. 100 de cendre (2), qui contient du phosphate calcique, de la chaux libre et un peu de carbonate sodique.

Cette expérience prouve que dans le sang l'albumine est combinée avec de la soude et de la chaux, et qu'en passant à l'état coagulé elle conserve la chaux, mais abandonne la majeure partie de la soude, qui, en tant qu'elle était combinée avec l'albumine, n'était pas carbonatée. L'alcali qui reste dans la liqueur retient de son côté en dissolution une quantité assez notable d'albumine coagulée, qui pendant l'évaporation par l'ébullition éprouve une légère altération, et constituait le sirop brun-verdâtre obtenu par M. *Liebig*. Mais cela n'empêche pas que si le sang contient de l'acide carbonique, ce dernier puisse s'emparer d'une portion de l'alcali. Il est donc évident que la liqueur que M. *Liebig* a examinée pouvait renfermer assez peu de carbonate alcalin pour qu'elle ne dégageât point d'acide car-

(1) Plusieurs chimistes considéreront sans doute ces recherches comme vieillies, de même qu'elles sont certainement du nombre de celles qui sont reléguées dans l'oubli par les chimistes d'aujourd'hui. Mais des faits qui ont été observés avec exactitude ne vieillissent jamais; ils persistent et sont de tous les temps. Ces analyses ont été imprimées en suédois en 1808 dans mes Leçons sur la chimie animale, vol. II. Elles ont été insérées en abrégé dans le vol. III des Transactions of the London medico-chirurgical Society, 1813, et de là traduites dans une brochure séparée par *G. Delarive*. Paris et Genève, 1814. En Allemagne, elles ont été reproduites dans le Journal de Schweigger, vol. X et XI.

(2) Fœrelaesningar, etc., etc.; Leçons sur la Chimie animale, II, 46.

bonique en présence d'un acide libre, avant d'avoir été portée à l'ébullition, ainsi que le prouve l'expérience de M. *Marchand*.

PROPORTION DE SOUFRE DANS LES MATIÈRES PROTÉIQUES. — Dans le Rapport 1838, p. 512, éd. s., et particulièrement dans le Rapport 1839, p. 609 et suiv., j'ai rendu compte de la remarquable découverte de M. *Mulder*, que l'albumine et en général toutes les matières congénères du règne végétal et du règne animal, renferment un corps nitrogéné particulier, combiné, d'une manière qui n'est pas encore bien claire aujourd'hui, avec des proportions variables de phosphore, de soufre et quelquefois de phosphate calcique; que ce sont ces proportions variables de matières, avec lesquelles il est combiné, qui déterminent les différences qui existent entre l'albumine animale, l'albumine végétale, la fibrine, la caséine, la légumine, etc., etc., et que ce corps, que M. *Mulder* a appelé *protéine*, possède toujours les mêmes propriétés et la même composition, quelle que soit celle de ces substances dont on l'ait séparé. M. *Mulder* a représenté la composition de ce corps par la formule $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$. Ces expériences ont été répétées et confirmées dans le laboratoire de Giessen, sans avoir égard à la personne qui avait fait la découverte; on a établi d'autres formules, et l'on a considéré toute la question comme étant, ou à peu près, la propriété de cette école. Mais inopinément l'on est arrivé à reconnaître publiquement la personne qui avait réellement fait la découverte; alors M. *Liebig* (1) de déclarer que ni lui ni ses élèves n'avaient jamais pu obtenir une matière exempte de soufre, telle que la protéine de M. *Mulder*, ni un corps analogue à la bi-oxyprotéine. et il l'exhorta à faire connaître une description bien détaillée de son procédé. La cause de ce changement de front était due à ce que, lorsqu'on traite ces matières sulfurées par l'eau régale. le soufre ne s'oxyde pas complétement à l'état d'acide sulfurique et susceptible d'être précipité par le chlorure barytique, tandis que cela a lieu lorsqu'on détruit la matière organique en la brûlant avec du salpêtre et du carbonate potassique. On avait trouvé que la protéine préparée d'après les indications de M. *Mulder* fournissait encore de l'acide sulfurique dans le résidu calciné en le soumettant à ce traitement. Dès lors M. *Liebig* invite un de ses élèves au laboratoire de Giessen, M. *Laskowsky*, à prouver, par des expériences, qu'il n'existe point de corps exempt de soufre semblable à la protéine de M. *Mulder*; ce travail a donné lieu à un mémoire (2) très étendu. M. *Laskowsky* a trouvé une méthode plus simple que celle de M. *Mulder* pour préparer de la protéine exempte de soufre, mais qui, pour atteindre le véritable but du mémoire, ne devait pas être considérée comme de la protéine, et en conséquence il s'en remet à M. *Mulder* avec une politesse outrageante pour qu'il décide lui-même que toute sa découverte n'a pas la moindre valeur.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 129, 131.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 129.

M. *Liebig* a la coutume, lorsqu'il s'agit d'offenser un savant contemporain de distinction, de commencer lui-même les hostilités par une provocation concise, et de laisser ensuite censurer les travaux du savant plus âgé par des jeunes gens qui, sous la direction de M. *Liebig*, viennent d'être initiés dans la carrière des investigations chimiques. Cette manière d'agir offre le double avantage, et de rendre la réfutation par un débutant d'autant plus outrageante pour le savant d'un âge plus avancé, et de faire retomber la faute sur l'élève et disculper le maître, si par hasard plus tard on arrivait à reconnaître que les recherches complaisantes de l'apprentissage n'ont pas conduit à des résultats exacts. En attendant, le mémoire a fait en temps opportun l'effet désiré, et il est arrivé souvent que des amis de la science, soit par une confiance aveugle dans la sentence transmise par M. *Liebig*, soit pour ne pas s'exposer à la réprobation de l'autorité scientifique redoutable, ont immédiatement envisagé les réfutations comme dignes de confiance.

M. *Mulder* (1) a relevé le gant qui lui avait été jeté de cette manière, et a répondu en plaçant la question, dès le commencement, sur un terrain sur lequel peut-être son adversaire ne s'attendait pas de sa part. M. *Mulder* a retracé l'histoire de la protéine entre les mains de M. *Liebig* et de son école d'une manière dont la rectitude de jugement peut être attestée par tous ceux qui ont suivi de près les progrès de la science depuis 1838, et ceux qui ne les ont pas suivis peuvent constater la véracité de son exposition au moyen des citations qu'il donne pour chaque fait qu'il allègue. Le tableau qui ressort de l'ensemble de cette récapitulation présente le côté moral du procédé sous un jour obscur, remarqué auparavant, il est vrai, mais tacitement, car personne n'avait encore osé l'avouer publiquement ; il met au grand jour l'origine véritable de toutes ces attaques, dont le style de la rédaction sort des bornes de la politesse ordinaire, et qui ont été dirigées depuis près de vingt ans de Giessen contre un si grand nombre de savants contemporains, et particulièrement contre ceux qui jouissent de quelque célébrité et contre leurs écoles.

Dans la partie de cette brochure où M. *Mulder* traite le côté scientifique de la question, il commence par faire observer que les formules qui ont été calculées pour la protéine, soit d'après ses analyses, soit d'après celles d'autres chimistes, sont entachées d'erreur en ce sens que le poids atomique qui a servi dans ces calculs était l'ancien nombre 76,437. Voici la formule qu'il donne maintenant pour exprimer la véritable composition de la protéine :

(1) De vraag van Liebig, aan de zedeligkeit en de wetenschap getœtst; Scheikundige Onderzœkingen, III, 357. Une traduction allemande médiocre de cet article a paru dans une brochure séparée, sous le titre de : Liebigs Frage sittlich und wissenschaflich geprüft, von G. J. Mulder (Schmerber'sche Buchhandlung. *Frankfurt* am Main, 1846).

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	55,15	40	55,084
Hydrogène. . .	7,05	60	6,863
Nitrogène. . .	15,77	10	16,046
Oxygène . . .	22,03	12	22,007

Poids atomique, = 5455,0.

M. *Mulder* entre ensuite dans beaucoup de détails sur la réaction qui a lieu lorsqu'on traite par la potasse ces matières nitrogénées combinées avec le soufre. Le soufre, dans la plupart d'entre elles, y est contenu sous une forme telle que lorsqu'on traite la matière à 60° ou 80°, par une dissolution de potasse diluée, il passe à l'état de KS^5 et $\dot{K}\,\ddot{\underline{S}}$. Quand on la mélange ensuite avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré, du soufre est mis en liberté et se précipite, et plus tard l'acide dithyoneux se décompose en acide sulfureux et soufre qui se précipite. On n'aperçoit pas ce précipité de soufre, parce qu'il se sépare de la dissolution en même temps que la protéine, et lorsqu'après les lavages on cherche à découvrir du soufre dans la protéine, on en trouve ; toutefois il n'y est plus contenu sous la forme de combinaison chimique, mais simplement mélangé mécaniquement par la précipitation simultanée. Aussi peut-on l'en extraire au moyen de l'essence de térébenthine et de l'éther.

Pour éviter l'inconvénient qu'offre la précipitation simultanée du soufre et de la protéine, M. *Mulder* a recommandé d'exposer la dissolution potassique pendant quelques jours à + 60° ou 80°, à l'air libre, pour que le soufre se suroxyde à l'avance et se combine avec la potasse de manière à ne pas être précipité plus tard.

M. *Laskowsky* a trouvé que le soufre se laisse enlever très facilement par l'ébullition de l'albumine avec de la potasse caustique, et en agitant ensuite la dissolution avec de l'argent, obtenu par voie humide au moyen du chlorure argentique, ou avec de l'oxyde bismuthique. Après ce traitement, il a obtenu, par l'acide acétique, un précipité exempt de soufre, dont la description qu'il en donne s'accorde avec la protéine de M. *Mulder;* mais il ajoute (1) naïvement *qu'il n'était question que de prouver que la protéine exempte de soufre de M.* Mulder *n'existe pas.* Il a trouvé en outre que la liqueur qui avait été précipitée par l'acide acétique renfermait en dissolution un autre corps, qui, après l'évaporation et la précipitation par l'alcool, ressemblait beaucoup au premier précipité. Il y avait donc deux corps dans ce cas, et cette circonstance a aussi été citée comme une nouvelle preuve que la protéine n'existe pas.

M. *Mulder* a cherché à prouver que quelles que soient les précautions qu'on prenne dans cette opération pour avoir une dissolution de potasse suffisamment diluée, 1 à 2 p. d'hydrate potassique dans 100 p. d'eau, et une

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 373.

température modérée, de 60° à 80° au plus, l'on ne réussit que difficilement à prévenir une décomposition partielle de la protéine qui a été séparée du soufre et du phosphore ; une portion éprouve une métamorphose accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque, de sorte qu'on ne la retrouve pas intégralement sous la forme de protéine. Mais il y a en outre une autre circonstance qui influe sur le résultat, à laquelle il fait allusion dans ce mémoire et qu'il n'avait pas observée auparavant, c'est que la protéine, ainsi que les autres corps protéiques, possède la propriété de produire des combinaisons solubles avec une portion de l'acide qui a servi à les précipiter de la dissolution ; de sorte que lorsqu'on décante du précipité la liqueur saturée d'acide, et qu'on lave le précipité avec un peu d'eau, ce dernier devient d'abord gélatineux, puis il se redissout et peut être précipité de nouveau de cette dissolution par un excès d'acide. Cette propriété a été traitée et décrite par moi avec beaucoup de détails dans le mémoire sur l'analyse du sang, mentionné plus haut, à l'égard de la fibrine, de la matière colorante du sang (la globuline qu'elle renferme) et de l'albumine, soit à l'état non coagulé, soit à l'état coagulé. Ce fait n'a jamais eu la faveur de quelque attention, bien que je l'aie cité dans toutes les éditions de mon *Traité de chimie*, et même M. *Léopold Gmelin*, qui laisse bien rarement échapper un fait chimique, ne l'a pas mentionné dans la 3ᵉ édition de son *Traité de chimie*. Quant aux deux matières obtenues par M. *Laskowsky*, il est assez probable que l'une a été de la protéine neutre et que l'autre, précipitée par l'alcool et soluble dans l'eau, a été de l'acétate de protéine qui était restée dissoute dans l'excès d'acide acétique.

M. *Mulder* a trouvé en outre que lorsqu'on fait digérer de l'albumine à 60° à 80° dans une dissolution de potasse, ne renfermant que $\frac{1}{400}$ d'hydrate potassique, jusqu'à ce que le soufre soit entièrement oxydé, l'on obtient ensuite par l'acide acétique une matière floconneuse blanche, qui après les lavages, la dessiccation, et l'extraction par l'éther, constitue un corps terreux blanc. Ce dernier renferme encore une trace de soufre, 0,1 p. 100 environ. D'après l'analyse de M. *Mulder* il renferme $C^{40}H^{62}N^{10}O^{13}$ et peut être considéré, selon lui, comme l'hydrate de la protéine, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12} + \dot{H}$. Il n'est sans doute pas facile de décider si ce corps renferme 1 at. d'eau outre la protéine, ou bien si cette eau fait partie des éléments du corps sous la forme de 2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène ; cette seconde alternative est peut-être tout aussi probable que la première, car on n'obtient jamais ce corps au moyen de la fibrine et de la caséine, qui ne produisent que de la protéine correspondant à la formule $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12}$.

La protéine n'est pas incolore, mais jaune d'ambre ou même plus foncée. Elle ne se sépare pas par la précipitation sous la forme de flocons,

comme le corps précédent, mais en masse gluante, qui s'attache aux parois du verre et à la baguette avec laquelle on agite.

M. *Mulder* a énuméré les combinaisons qui renferment de la protéine exempte de soufre. Les voici avec leurs formules :

1° *Hydrate de protéine*, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{13}$, que nous avons décrit plus haut.

2° *Protoxyprotéine*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{13}$.

3° *Hydrate de protoxyprotéine*, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{14}$, qui pourrait être un oxyde supérieur de 1°, si ce dernier n'est pas un hydrate.

4° *Bi-oxyprotéine*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{14}$; elle se prépare par l'oxydation de l'albumine et de la fibrine et peut être obtenue au moyen de cheveux, de corne et de baleine. Elle est soluble dans l'eau.

5° *Hydrate de la précédente.*

6° *Tri-oxyprotéine*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{15}$, s'obtient en traitant le chlorite de protéine par l'ammoniaque.

7° *Hydrate de tri-oxyprotéine*; on l'obtient au moyen de la corne. La plus grande partie de ces corps a été décrite dans les Rapports annuels précédents.

Du reste M. *Mulder* a cité quelques particularités de la caséine de la fibrine et de l'albumine, qui ont suscité des recherches plus approfondies dont il est occupé actuellement et sur lesquelles nous aurons à revenir plus tard.

M. *Kemp* (1) a aussi exprimé son opinion sur cette question et croit qu'en somme M. *Mulder* pourrait avoir raison, bien qu'il n'existe pas de protéine exempte de soufre, ce qu'il a démontré par l'analyse du chlorite de protéine, qui doit être de nature à être plutôt exempt de soufre que toute autre combinaison : dans deux analyses par la combustion avec un mélange de nitrate potassique et de carbonate sodique, il a obtenu 1,56 à 1,57 p. 100 de soufre, c'est à dire deux fois plus que les anciennes expériences de M. *Mulder* n'en avaient accusé dans l'albumine au moyen de l'oxydation par l'eau régale.

Chacun est à même de comprendre que le soufre du blanc d'œuf se convertit sous l'influence du chlore en acide sulfurique et qu'il se forme du sulfate de protéine qui se trouve mélangé avec le chlorite de protéine dans le précipité.

FIBRINE. — Les analyses de la fibrine ont conduit pour le nitrogène à des proportions variables. M. *Mulder* en avait trouvé 15,7 p. 100 et MM. *Dumas* et *Cahours* 1 p. 100 de plus. M. *Schlossberger* (2) a fait une nouvelle analyse de la fibrine et a trouvé 15,51 p. 100 de nitrogène; ce qui tend à faire croire que le résultat de M. *Mulder* est le plus exact.

DÉTERMINATION DU SOUFRE DANS LES MATIÈRES PROTÉIQUES. — L'idée

(1) Chemical Gazette, n° 95, p. 369.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 95.

heureuse qu'a eue M. *Redtenbacher* de déterminer le soufre contenu dans la taurine en brûlant cette dernière dans un mélange de salpêtre et de carbonate sodique (Rapport 1846, p. 486) a occasionné l'examen rigoureux de la quantité de soufre contenue dans la protéine, dont il a été question plus haut, et des expériences analogues sur le soufre des matières protéiques. Ces expériences ont été faites dans le laboratoire de Giessen (1).

M. *Rüling* fait l'essai du soufre de la manière suivante : il fond dans une capsule d'argent spacieuse 1 p. du corps à examiner avec 12 p. d'hydrate potassique, puis il ajoute environ 6 p. de salpêtre et continue à chauffer jusqu'à ce que la masse soit devenue incolore. Il va sans dire que l'on doit s'assurer à l'avance que le salpêtre et la potasse qu'on emploie ne contiennent ni soufre, ni acide sulfurique. Il dissout ensuite la masse calcinée dans l'eau, la sursature d'acide chlorhydrique et précipite la dissolution par le chlorure barytique.

Le fait d'avoir employé ici la potasse au lieu de la soude, n'est pas sans importance, car M. *Mitscherlich* a prouvé que dans des liqueurs qui contiennent de l'acide nitrique et de la soude, le sulfate barytique entraîne en se précipitant une certaine quantité de nitrate sodique qui ne se laisse enlever que très difficilement par des lavages.

Voici la proportion de soufre qu'il a trouvée dans les différentes matières qu'il a examinées :

Fibrine de sang de bœuf, d'un mélange de sang artériel et de sang veineux	1,319
Albumine de sang de bœuf	1,386
— de sang artériel de cheval	1,308
— de sang veineux de cheval	1,285
— d'œuf	1,748
Caséine de lait de vache	1,016
— de lait de vache, dissoute dans une dissolution concentrée de $\dot{Na}\,\ddot{C}$	0,850
Globuline du cristallin d'un bœuf	1,227
Mélange de glob. de bœuf, de veau et de cochon	1,103
Cristallin de bœuf	1,121
— de veau	1,233
Albumine végétale de pois	0,790
— — de pommes de terre	0,969
Gélatine végétale de froment	1,434
Légumine de pois	0,505
— de pois, après l'extraction par l'ammoniaque	0,467
— de haricots	0,557
— de haricots, extraite au moyen de l'ammoniaque	0,445

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 301, 315, 317.

M. *Rüling* a aussi déterminé le carbone et l'hydrogène de ces matières, par l'analyse, par combustion, et est arrivé à des résultats qui ne s'accordent pas avec ceux de M. *Mulder* et de M. *Rochleder*, mais bien avec ceux de M. *Dumas* et de M. *Cahours*.

Toutefois, en examinant ses résultats, abstraction faite de tout esprit de parti, l'on voit clairement, par les variations qu'il a obtenues dans le carbone pour une même matière, que les matières qu'il a analysées étaient plus ou moins mélangées avec des corps étrangers qui n'en avaient pas été séparés entièrement ; car sans cela les résultats analytiques de l'albumine par exemple, à l'égard du carbone, n'auraient pas pu varier de 50,8 à 53,4 p. 100 de carbone.

M. *Walter* a trouvé dans la caséine de lait de vache 0,857 à 0,996 p. 100 de soufre.

M. *Verdeil*, par le même procédé, a obtenu dans les matières suivantes les proportions de soufre que voici :

Fibrine de sang de bœuf.	1,587	— 1,600
Fibrine dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée par $\dot{N}\dot{H}^4\overline{Ac}$.	1,441	— 1,599
Albumine d'œuf.	2,054	— 2,164
Caséine de lait de vache.	0,814	— 0,872
Gélatine végétale de seigle.	1,263	— 1,354
Cartilage.	0,627	— 0,676

Le cartilage a été dissous dans l'acide chlorhydrique, la dissolution précipitée par le chlorure barytique, et le soufre obtenu par cette expérience et qui était dû à un sulfate a été retranché de celui qu'a fourni l'analyse par la calcination.

Globules du sang. — M. *Dumas* (1) a communiqué quelques expériences sur les globules du sang. Il a trouvé que du sang frais, convenablement fouetté et filtré à travers une toile pour en séparer la fibrine, qu'on mélange avec trois à quatre fois son volume d'une dissolution saturée de sulfate sodique, qui a la propriété de retenir les globules du sang sur le filtre de papier, laisse effectivement sur le filtre les globules, mais que lorsqu'on continue à les laver, avec une nouvelle dissolution du même sel, cette dernière se colore de plus en plus en traversant le filtre, au fur et à mesure que les globules du sang passent à l'état qu'ils présentent dans le sang veineux. On peut toutefois prévenir leur dissolution, en faisant passer dans le mélange sur le filtre un courant d'air rapide, de manière à conserver les globules de sang dans l'état artériel. Par ce procédé on peut enlever entièrement le sérum par les lavages, sans que la matière colorante soit entraînée, et l'on peut ensuite les sécher en les étendant sur

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XVII, 452.

un vase plat. M. *Dumas* a observé que le phosphate sodique, le tartrate sodico-potassique, le citrate sodique et plusieurs autres sels possèdent la même propriété que le sulfate sodique, et en a conclu qu'un grand nombre d'autres sels à acide organique ou inorganique jouissent de la même propriété. D'un autre côté il a remarqué que lorsqu'on lave les globules du sang avec du chlorure potassique, du chlorure sodique ou du chlorure ammonique, le courant d'air ne suffit pas pour maintenir les globules à l'état artériel et que la matière colorante est entraînée continuellement par la dissolution saline. Ceci l'a conduit à l'idée que cette expérience pouvait avoir une certaine relation avec le scorbut qui résulte d'une consommation trop prolongée de nourriture salée.

M. *Dumas* a analysé les globules du sang desséchés, après les avoir traités par l'alcool et l'éther qui les rendent insolubles dans l'eau, de sorte que l'on peut ensuite enlever le sulfate sodique par des lavages. Voici les résultats de l'analyse de ceux qu'il a analysés :

	de femme.	de chien.		de lièvre.
Carbone. . .	55,1	55,1	55,4	54,1
Hydrogène. .	7,1	7,2	7,1	7,1
Nitrogène . .	17,2	17,3	17,3	17,5
Oxygène. . .	20,6	20,4	20,2	21,3

Ces analyses ont donné des résultats assez rapprochés et qui s'accordent en outre assez avec la composition de la protéine, pour que M. *Dumas* considère les globules du sang comme un corps protéique.

Mais comment est-ce qu'un chimiste aussi distingué, qui a enrichi nos connaissances sur la composition du sang par d'excellents travaux, peut analyser un corps qui évidemment est un mélange de globuline, laquelle est un corps protéique, et d'hématine, qui n'est point un corps congénère avec la protéine, qui renferme plus de 65 p. 100 de carbone et au-delà de 6,6 p. 100 de fer métallique, qui absorbe 1,9 p. 100, du poids de l'hématine, d'oxygène en se convertissant en cendre, de sorte que le poids de la matière brûlée est diminué d'autant ; et obtenir malgré cela un résultat qui coïncide aussi exactement avec la composition de la protéine pure ? Ceci est un problème qui n'est peut-être pas facile à résoudre.

Dans ces expériences M. *Dumas* était parti de l'idée que les globules du sang sont doués d'une vie particulière, qu'ils entretiennent une respiration continue, qu'ils conservent cette vie en présence d'une quantité suffisante d'oxygène et accomplissent la respiration : c'est pour cela que le sel ne dissout pas de matière colorante ; mais s'ils ne trouvent pas une quantité suffisante d'air, ils étouffent, meurent et la matière colorante se dissout dans la dissolution saline. Dans le Rapport précédent, p. 474, j'ai mentionné des expériences de M. *Marchand* qui prouvaient

que le gaz oxygène rend effectivement le sang rouge, mais que l'on peut y faire passer de l'oxygène aussi longtemps qu'on le juge convenable, sans qu'il se forme d'acide carbonique. Dans l'esprit de la théorie de physiologie de probabilité de M. *Dumas*, il devrait se dégager de l'acide carbonique dans cette expérience. M. *Marchand* (1), à cette occasion, a répété ses anciennes expériences et a confirmé l'exactitude du résultat auquel il avait été conduit, savoir que l'oxygène rend les globules du sang rouges sans dégager d'acide carbonique, et que le nitrogène et l'hydrogène avec lesquels on chasse l'oxygène les rends foncés et l'acide carbonique encore plus foncés, mais qu'en chassant à leur tour ces gaz au moyen de l'oxygène la couleur rouge reparaît. On ne peut apercevoir dans cette expérience ni vie, ni asphyxie, ni mort.

Les gaz ne semblent pas exercer une action chimique sur les globules du sang; le phénomène de coloration a une origine purement mécanique de même que le changement de couleur que produisent les sels, qui toutefois ne donnent pas la même nuance de rouge que l'oxygène. Le sulfate sodique, le chlorure sodique et le sel ammoniac communiquent au sang une couleur écarlate; mais la matière colorante se dissout peu à peu, dans la dissolution de sel marin d'abord, puis dans celle de sel ammoniac et en dernier lieu dans le sulfate sodique. La dissolution a ensuite une couleur plus foncée qui devient encore plus foncée quand on y fait passer un courant d'acide carbonique.

Toutes ces expériences prouvent que, bien que l'air exerce une influence sur le changement de couleur du sang, du rouge obscur au rouge vif, ce n'est cependant point ce changement de couleur qui est la cause de la modification que l'air éprouve dans les poumons.

RESPIRATION DE LA GRENOUILLE. — M. *Marchand* (2) a continué ses recherches sur la respiration des grenouilles (Rapport 1845, p. 513), et après avoir apporté quelque changement dans la disposition de ses expériences, il est arrivé au même résultat qu'il avait obtenu précédemment.

ACTION CHIMIQUE DE LA RESPIRATION. — Sous le titre d'action chimique de la respiration, M. *Liebig* (3) a publié des considérations sur quelques compositions organiques, qui l'ont conduit au résultat nouveau que voici: « La production de chaleur par l'acte de la respiration, n'est pas due à l'oxydation du carbone de la matière organique, mais à la conversion de l'hydrogène en eau et à la substitution d'un ou plusieurs équivalents d'oxygène à la place de l'hydrogène. » Ce document ne laisse pas d'être assez remarquable.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVIII, 273.
(2) Ibid., XXXVII, 1.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 335.

J'abandonne aux chimistes qui discourent continuellement sur la combustion du carbone et de l'hydrogène dans le sang et sur la chaleur qui en résulte, le soin de décider s'il ne serait pas beaucoup plus conforme avec nos notions chimiques ordinaires de supposer que les matières, qui entrent dans le corps avec les aliments, éprouvent des métamorphoses continuelles et différentes dans chaque organe différent, de telle sorte que chaque matière se transforme selon les influences qu'exerce l'organe pour donner lieu aux substances qui sont nécessaires à l'organisme animal, opérations dans lesquelles de l'acide carbonique et de l'eau sont, soit directement mis en liberté, soit engendrés sous l'influence de l'oxygène qui circule dans les fluides, exactement de la même manière que cela se passe dans un millier de cas en dehors du corps. Mais alors que devient la théorie du combustible et du développement de chaleur, comme lorsque le carbone et l'hydrogène libres brûlent dans l'oxygène? Serait-ce peut-être une perte pour la science si cette théorie était abandonnée quelques années plus tôt? Car dans tous les cas elle doit tomber.

LES CORPS VIVANTS RENFERMENT-ILS DE L'ACIDE LACTIQUE? — M. *Liebig* (1) a adressé une lettre à l'Académie des sciences de Paris, qui y a été lue le 17 janvier 1847, dans laquelle il disait:

« L'on sait depuis longtemps que la chair d'animaux récemment tués, présente une réaction très appréciable d'un acide libre. M. *Berzélius* a attribué cette réaction à la présence d'acide lactique, sans que jusqu'à ce jour des résultats analytiques aient constaté ce fait d'une manière irrécusable. Plusieurs chimistes ont admis l'existence de l'acide lactique dans l'urine, dans le suc gastrique, dans le lait. Mais ils n'appuyaient cette assertion que sur des réactions qui n'offrent pas de certitude. Même l'opinion qui consiste à croire que l'acide lactique empêche la précipitation de l'oxyde cuivrique par le lait de chaux repose sur une erreur. M. *Strecker* a montré dernièrement que le lactate cuivrique pur est entièrement décomposé par le lait de chaux, à tel point qu'aucun réactif n'accuse trace d'oxyde cuivrique dans la liqueur après la précipitation. Il est vrai que le lactate calcique pur dissout un peu d'oxyde cuivrique, mais un léger excès d'eau de chaux l'en précipite de nouveau. Le but de mes expériences était de faire disparaître l'incertitude qui planait sur l'acide organique non volatil qui est contenu dans les fluides des corps vivants. »

M. *Liebig* fait connaître plus bas, dans la même lettre, dont nous aurons encore l'occasion de parler, qu'il a trouvé que cet acide est de l'acide lactique. Après avoir cherché ainsi à annihiler les travaux de ses prédécesseurs sur cet acide qui existe dans l'organisme animal, et même l'essai de l'acide lactique de M. *Pelouze*, c'est donc à M. *Liebig* que la science doit de la

(1) L'Institut, n° 683, p. 38.

reconnaissance pour nous avoir appris que les corps vivants contiennent de l'acide lactique.

J'ai moi-même une trop grande part dans la découverte de l'acide lactique dans le corps des animaux vivants pour ne pas avoir un intérêt particulier à ce que l'histoire de l'acide lactique dans l'organisme soit exposée avec une entière vérité.

Déjà, en 1807, je fis l'analyse (1) de la chair d'animaux récemment tués, et je trouvai de l'acide lactique dans les liqueurs que j'en avais extraites. Il s'agissait de déterminer par des expériences quel acide cela pouvait être. Le liquide, coagulé par la chaleur et filtré, fut évaporé à consistance de sirop épais, et celui-ci extrait par l'alcool. La dissolution alcoolique fut mélangée avec de l'acide sulfurique dilué, tant qu'il se formait un précipité de sulfate, le précipité séparé par le filtre et la liqueur mise en digestion avec du carbonate plombique, jusqu'à ce qu'elle contînt de l'oxyde plombique dissous. Après l'avoir filtrée pour la séparer du chlorure et du sulfate plombique, je la traitai par l'hydrogène sulfuré, et l'évaporai ; elle était fortement acide, mais jaune. Supposant qu'elle pouvait contenir des matières étrangères, je la repris par l'eau et la fis digérer avec de l'oxyde plombique, qui gonfla et produisit un sel basique volumineux, que je lavai et que je décomposai ensuite par l'hydrogène sulfuré. Après cela, j'évaporai de nouveau l'acide. Il ne déposa point de cristaux, mais resta sous la forme de sirop acide, que je ne réussis pas à obtenir à l'état incolore. Je préparai des sels, et trouvai qu'il produisait, avec la chaux et la magnésie, des masses cristallines grenues. Pour arriver à me rendre compte de l'acide que j'avais, je le comparai avec d'autres acides connus à cette époque, et je trouvai qu'il ressemblait le plus à l'acide découvert par *Scheele* dans le lait aigri, et que je préparai à cette occasion ; je me convainquis de leur parfaite identité, et que le dernier ne pouvait pas mieux être préparé à l'état de pureté parfaite que celui de la chair. Je déclarai alors que cet acide était de l'acide lactique, tout comme M. *Liebig* le déclare aujourd'hui, quarante ans après. Il me sembla évident que l'on devait considérer l'acide lactique dans le corps animal comme un produit résultant de l'emploi des éléments de la chair, produit qui devait être entraîné et évacué, et qui devait par conséquent se retrouver dans le sang pour être enfin évacué avec l'urine. Dans mon analyse du sang, que j'entrepris immédiatement après, j'ai également constaté la présence de l'acide lactique par une méthode analogue ; mais comme la quantité qui s'y trouve n'est que fort peu considérable, j'ai eu quelque difficulté, au premier abord, à acquérir une entière certitude de son identité. Les analyses que je fis ensuite successivement, et petit à petit, du

(1) Fœrelaesningar, etc., etc. Leçons sur la Chimie animale, II, 172.

lait frais, de l'urine, des larmes, de la salive, de la bile, etc., etc., me fournirent toutes de l'acide lactique : les fluides alcalins en quantité minime, les fluides acides, tels que l'urine, le lait, la sueur, en plus grande quantité.

Mes données avaient en général inspiré de la confiance, jusqu'à ce que *L. Gmelin* et *Tiedemann*, en 1826, dans leurs excellents travaux sur l'acte de la digestion, déclarèrent que cet acide était de l'acide acétique. Il n'aurait pas dû être difficile de distinguer un acide volatil d'un acide qui ne l'est pas. Mais M. *Gmelin* croyait que l'acide acétique perdait de sa volatilité par sa combinaison avec une matière animale. Cette propriété, signalée par ce chimiste, acquit la confiance, et dans tous les travaux qui furent publiés à partir de cette époque, l'acide en question fut généralement considéré comme de l'acide acétique.

Cet événement occasionna de ma part une nouvelle série de recherches sur l'acide lactique, qui fut publiée dans mon *Traité de Chimie*, t. IV, p. 577-585 (Dresde, 1831), par laquelle je démontrai qu'il était impossible de confondre l'acide lactique avec l'acide acétique, à moins de supposer qu'il ne soit à l'égard de l'acide acétique ce que l'acide sulfovinique est à l'acide sulfurique, et que même dans cette supposition il devait être considéré comme un acide particulier. J'employai alors l'acide tartrique pour précipiter l'alcali, et après avoir séparé par le carbonate plombique tous les acides contenus dans la dissolution alcoolique, sauf l'acide lactique, je précipitai le plomb par l'hydrogène sulfuré. L'alcool ayant été évaporé et la dissolution décolorée par du charbon animal pur, j'en précipitai l'acide lactique en y faisant digérer de l'hydrate stanneux en excès. Après avoir lavé le précipité et l'avoir décomposé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré, j'obtins l'acide dans un beaucoup plus grand degré de pureté. Le premier article du premier volume des *Annales de Pharmacie*, 1832, de M. *Liebig*, est un extrait de ce travail. M. *Mitscherlich* découvrit ensuite, en 1834, que le lactate zincique est un sel peu soluble, qui cristallise facilement, et à l'aide duquel l'acide lactique pouvait être préparé à l'état de pureté parfaite.

Pendant ces discussions de plusieurs années sur l'acide lactique, une renommée scientifique s'était développée et fondée sur de nombreuses et belles découvertes, et ne tarda pas à faire entrevoir qu'elle allait atteindre à la célébrité : c'était M. *Liebig*. En 1842, M. *Liebig* (1) proclama ouvertement qu'il réunissait dans sa personne une si grande étendue de connaissances acquises par d'innombrables expériences et résultats pratiques, que personne ne pourrait peut-être à l'avenir en amasser autant (wie sie sich vielleicht nie in einem Individum wieder vereinigen dürfen), et il en-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLI, 373.

treprit d'initier le genre humain dans les phénomènes chimiques de la nature vivante. Cet essai était toutefois prématuré; la science ne possédait pas et ne possède pas encore aujourd'hui des connaissances positives suffisantes, pour permettre d'arriver, à cet égard, à un résultat qui inspire quelque confiance.

Depuis 1821, j'ai été appelé, en vertu de la charge qui incombe aux fonctions que je remplis à l'Académie des sciences de Stockholm, à faire un rapport annuel sur toutes les parties de la chimie, et j'ai considéré comme un devoir de concentrer tous mes efforts pour y apporter un jugement sain et rigoureux. J'ai montré que dans cet essai M. *Liebig* donnait des probabilités, et souvent même des choses qui ne peuvent pas être qualifiées ainsi, comme des vérités démontrées et incontestables. Je me suis donc mis en opposition avec cette autorité chimique émancipée. A la hauteur à laquelle M. *Liebig* se croyait élevé, une apologie aurait dû être superflue; l'audacieux qui osait faire une objection était considéré comme condamnable, et le châtiment consistait à censurer à fond ses travaux sur d'autres sujets dont l'école de Giessen cherchait à annuler les résultats dans le but d'amoindrir la réputation de l'auteur.

C'est ce motif qui a déterminé M. *Liebig* à faire réfuter plusieurs de mes travaux par ses élèves dans le laboratoire de Giessen.

L'existence de l'acide lactique dans les fluides animaux était un de ces travaux. La réfutation en avait été commise à M. *Enderlin*, qui exprima formellement que c'était sur l'invitation de M. *Liebig* qu'il l'avait entreprise. Voici en quels termes il fait connaître le fait qu'il avait été appelé à démontrer par ses expériences (1): « Il est absolument impossible d'admettre l'existence de l'acide lactique dans le corps de ces animaux (phytivora), *car cet acide n'y a pas encore été trouvé*, et leur nourriture ne renferme aucune substance qui puisse lui donner naissance (2). »

Que les résultats de ses expériences devaient s'accorder avec la commission dont il s'était chargé, cela était évident. Il démontra qu'il ne s'en trouve point. Jusqu'alors le maître pouvait se défendre au moins d'une manière apparente, si les résultats devaient être reconnus inexacts, en disant que l'élève avait commis une erreur; mais il paraît avoir jugé que le procédé de M. *Enderlin* n'était pas assez décisif, et il a entrepris lui-même la démonstration. M. *Liebig* a déclaré (3) que les expériences de M. *Enderlin* avaient constaté qu'aucun fluide animal ne contenait d'acide lactique;

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLVI, 166.

(2) « Es ist durchaus unmœglich das Vorhandensein der Milchsaeure in dem Kœrper dieser Thiere (phytivora) voranszusetzen, *da sie bis jetzt noch nicht darin gefunden worden ist*, und die Nahrung keine Substanz enthælt aus der sie entstehen kœnnte. »

(3) Ann. der Chem. und Pharm., L, 163.

qu'il avait cherché lui-même à confirmer et corroborer ce résultat par l'analyse de l'urine fraîche et de l'urine putréfiée, et qu'il n'avait pas réussi à en trouver. Il s'est donné toutes les peines possibles pour démontrer à quel point mes expériences étaient peu satisfaisantes, et voici comment il s'exprime à cet égard : « Wenn man die von Berzelius angestellten Versuche, aus denen er die Milchsaeure im Harn erschlossen hat, naeher betrachtet, so ergiebt sich in keinem derselben ein Beweis, dass sie einen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht (1). »

Dans ces deux travaux, de M. *Enderlin* et de M. *Liebig*, que nous venons de citer, l'acide lactique n'était que le prétexte. Toutes les expériences étaient dirigées en vue de ne pas trouver d'acide lactique, et le but principal était évidemment de démontrer que les données que j'avais publiées étaient inexactes. Voulait-on simplement se venger de l'opposition que je faisais, ou bien espérait-on qu'en traitant de cette façon l'un de mes travaux, je serais amené à une espèce d'aveu pour éviter la censure de mes autres travaux par l'école de Giessen? Je ne déciderai pas cette question.

M. *Liebig* atteignit son but, savoir, de faire accroire pendant quelques années que les corps vivants ne renferment pas d'acide lactique ; et qui aurait pu s'imaginer que cette *farce* scientifique se terminerait par la découverte de la part de M. *Liebig* lui-même que l'acide lactique existe dans les fluides animaux, où je l'avais constaté quarante ans avant lui?

M. *Pelouze* avait indiqué une réaction, au moyen de l'oxyde cuivrique et de l'hydrate calcique, à l'aide de laquelle on pouvait découvrir la présence de l'acide lactique. M. *Boussingault* a utilisé cette réaction pour constater qu'un acide qu'il avait trouvé dans l'urine était de l'acide lactique. Mais pour détruire aussi cette réaction, avant d'avoir reconnu la

(1) « Lorsqu'on examine de près les expériences à l'aide desquelles *Berzelius* a établi la présence de l'acide lactique dans l'urine, l'on est conduit à reconnaître qu'aucune d'elles ne fournit une preuve que cet acide soit un élément de l'urine fraîche. »

Il n'est pas sans intérêt de placer ici, en regard de ces données, les termes qu'a employés M. *Liebig* le 21 décembre 1846, pour annoncer à la Chemical Society de Londres qu'il venait de découvrir l'acide lactique dans les corps vivants :

« Après avoir surmonté plus de difficultés que je n'en avais jamais rencontré dans aucune investigation, je viens de prouver, pour la première fois d'une manière incontestable, que l'acide lactique et l'acide phosphorique libres se trouvent répandus dans tout l'organisme, partout où il y a un muscle. N'est-il pas extraordinaire, en effet, que, tandis que ceux qui contestent la présence de l'acide lactique n'ont aucune espèce de preuves sur lesquelles ils s'appuient, je vienne maintenant leur en démontrer l'existence dans la chair de bœuf, de volaille? etc., etc. (The London, Edinb. and Dublin Phil. Magazine, XXX, 412). »

présence de l'acide lactique, M. *Liebig* fit prouver par M. *Schlieper*, un de ces élèves au laboratoire de Giessen, que M. *Pelouze* s'était trompé et que sa méthode n'était pas applicable (1). Moi-même je me suis assuré que la réaction signalée par M. *Pelouze* pour l'acide lactique est parfaitement exacte; mais j'ai reconnu en même temps que si l'on ne prend pas les précautions convenables on peut se fourvoyer complétement.

Après que M. *Liebig* a été convaincu par ses propres expériences que les corps vivants contiennent de l'acide lactique, il n'a point essayé d'excuser les erreurs que lui et ses élèves avaient commises sur l'existence de cet acide. Au lieu de cela il a fait tout ce qu'il pouvait pour abaisser les travaux de ses prédécesseurs à n'être que des essais de réactions insuffisants et des hypothèses sans fondement, pour concentrer toute la découverte sur lui-même. Cette manière d'agir est sans précédent dans les annales de la science. M. *Liebig* a aussi cherché à ne pas être surpassé à cet égard.

Dans des Rapports annuels antérieurs j'ai mentionné les essais qu'a

(1) Qu'il me soit permis de faire ici quelques réflexions sur cet usage adopté par un professeur d'enseignement public, de faire réfuter par ses élèves les travaux de chimistes plus âgés et plus expérimentés, dont il veut amoindrir la réputation, ou dont il ne partage pas les opinions. Ce sujet est trop important pour le passer sous silence. En faisant abstraction de ce qu'il y a d'outrageant pour un chimiste expérimenté et qui jouit de quelque considération, que ses travaux soient critiqués et réfutés par un commençant ou à peu près, ou sous son nom, circonstance qui peut très bien être supportée par un savant calme, car, tôt ou tard, le moment arrive nécessairement où justice lui est rendue; il faut néanmoins que le maître prenne à cœur la position de son élève. L'élève a confiance dans son maître; il se soumet volontiers à ses ordres et suit consciencieusement le plan du travail qu'il lui a tracé, et qu'il est facile de disposer de façon qu'il n'obtienne jamais un résultat affirmatif quand il s'agit de prouver la non existence d'un fait. De bonne foi, il réfute d'une manière triomplante l'auteur que son maître lui a désigné, ou les faits scientifiques qui ne s'accordent pas avec ses théories. Lorsqu'ensuite, tôt ou tard, il se trouve que l'élève s'est trompé, le maître n'est plus responsable de l'erreur de l'élève; c'est l'élève seul qui doit supporter la conséquence de son irréflexion et de l'erreur dans laquelle il a été induit par son maître, et qu'il n'est pas toujours facile de faire oublier. Mais jetons aussi un coup d'œil sur le maître qui sacrifie ainsi ses élèves à ses plans de vengeance ou d'ambition. En supposant même que, comme *savant*, il eût un bonheur plus qu'ordinaire dans ses investigations, comme *homme*, pourrait-il gagner la considération? Mais il y a plus : le recours au témoignage de l'élève contre ses adversaires ou contre ceux dont il désire abaisser la réputation, revient à appeler des témoins séduits, subornés et induits en erreur. Tout le monde sait à quel genre de considération la loi livre celui qui, dans une querelle judiciaire, appelle des témoins séduits et subornés. Peut-on envisager peut-être comme moins déshonorant d'être convaincu d'avoir fait usage de moyens semblables dans une querelle scientifique?

faits M. *Liebig* pour effacer les résultats auxquels j'étais arrivé à l'égard de l'acide lactique par des recherches longues, laborieuses et soumises à plusieurs reprises à un nouvel examen ; dans ces différentes occasions il ne m'est jamais échappé une expression de mécontentement, que je n'éprouvais pas d'ailleurs, et cela d'autant moins que j'ai la conviction intime que ce qui est vrai reste vrai, bien que l'on puisse quelquefois réussir à faire croire pendant un certain temps qu'il n'en est rien. Les raisons pour lesquelles j'ai abordé maintenant la question d'un point de vue plus sérieux, sont d'un côté les circonstances qui se sont présentées dans la démonstration de la question, en vertu de la manière de procéder de M. *Liebig*, et d'un autre côté la position qu'a prise M. *Mulder* pour une cause analogue vis à vis de M. *Liebig*. Après que M. *Mulder* s'est vu obligé à entrer en lice contre le fauteur de la paix dans la science, ce serait une lâcheté de le laisser seul soutenir ce noble combat, dans lequel ses armes étaient un amour ardent pour la droiture et la vérité, des armes que doivent porter sérieusement tous ceux qui cultivent la science, et qu'ils ne doivent déposer comme armes que lorsqu'elles sont respectées par ceux contre qui elles sont employées. C'est ma conviction qu'il est du devoir de tous les vrais amis de la science de réunir leurs efforts pour chercher à extirper avec la racine cette ivraie morale qui a commencé à envahir et à régenter le domaine paisible de la science.

RHODANOGÈNE DANS LA SALIVE. — *Treviranus* trouva, comme l'on sait, que lorsqu'on reprend par l'alcool le résidu de la salive évaporée à siccité, la dissolution devenait rouge en présence de quelques gouttes de chlorure ferrique. Il conclut de cela que la salive devait contenir un rhodanure potassique ou sodique. M. *Léopold Gmelin* distilla de la salive, évaporée à siccité, avec de l'acide sulfurique dilué, et mélangea le produit de la distillation avec un mélange de sulfate cuivrique et de sulfate ferreux, qui produisit un précipité blanc pulvérulent de rhodanure cuivrique, lequel colora en rouge du chlorure ferrique acide. Malgré cela la présence du rhodanogène dans la salive a été tantôt admise, tantôt contestée.

M. *Pettenkofer* (1) a entrepris de nouvelles recherches dans le but de prouver que la rubéfaction du sel ferrique dans ces expériences était réellement due au rhodanogène contenu dans la partie de la salive soluble dans l'alcool.

Les corps qui, outre le rhodanogène, peuvent produire cette coloration et dont on peut soupçonner la présence dans la salive sont l'acide acétique et l'acide formique. L'acide méconique jouit de la même propriété, mais il n'est pas possible d'y soupçonner sa présence. M. *Pettenkofer* a trouvé que lorsque dans une dissolution d'oxyde ferrique rougie par de l'acétate

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLI, 289.

ou du formiate ferrique, on ajoute du chlorure sodique et qu'on fait bouillir, il s'en précipite un sel ferrique basique et la dissolution devient incolore. Cette réaction ne se produit pas quand la couleur rouge est due à du rhodanure ferrique. Elle n'a pas lieu non plus lorsque la coloration tient à la présence de méconate ferrique. Mais lorsqu'on chauffe légèrement la dissolution de rhodanure, le cyanure ferrico-potassique y produit ensuite un précipité de bleu de Prusse tandis qu'il ne s'en forme pas dans le méconate ferrique.

Lorsqu'on a extrait au moyen d'alcool concentré de la salive évaporée à siccité, la dissolution ne peut pas renfermer de sulfates; le soufre que contient la dissolution doit donc s'y trouver sous la forme de rhodanogène. Si après avoir évaporé l'alcool on reprend le résidu par l'eau, qu'on ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique et qu'on fasse bouillir, il ne change pas; si l'on ajoute ensuite du chlorure sodique et qu'on porte à l'ébullition, il se forme un précipité peu considérable, mais la couleur de la dissolution ne s'affaiblit pas quel que soit le temps pendant lequel on prolonge l'ébullition. Si l'on ajoute du cyanure ferrico-potassique, il s'y produit du bleu de Prusse. Ces différentes circonstances, jointes au fait observé par M. *Gmelin*, témoignent évidemment en faveur de la présence d'un rhodanure dans la salive. M. *Pettenkofer* a indiqué en outre une méthode pour déterminer la quantité de rhodanogène qui s'y trouve. On redissout dans l'eau l'extrait alcoolique d'un poids connu de salive desséchée, on ajoute du chlorate potassique, on porte à l'ébullition et l'on y verse goutte à goutte de l'acide chlorhydrique : le chlore qui se dégage détruit le rhodanogène, le soufre s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfurique qu'on peut précipiter par le chlorure barytique. 2 poids atomiques de sulfate barytique correspondent à 1 poids atomique de rhodanogène. Il ne faut pas verser l'acide chlorhydrique dans la liqueur froide et chauffer ensuite, parce qu'il se dégagerait un peu d'acide rhodanhydrique qui échapperait à la décomposition. M. *Pettenkofer* n'a toutefois pas utilisé sa méthode pour déterminer la quantité de rhodanogène contenue dans la salive.

Bile. Recherches de M. Mulder. — Dans le nombre des sujets que M. *Liebig* a choisis pour montrer au monde comment il entend traiter ceux qui n'applaudissent pas à ses fantaisies de physiologie de probabilité, se trouve aussi mon travail sur la composition de la bile de bœuf. Ce travail m'avait occupé pendant plusieurs années; il avait été souvent abandonné, parce que je désespérais de la possibilité d'arriver à en démêler la composition, et ensuite repris en partant de points de vue différents, lorsque tout d'un coup j'y vis apparaître une lumière que je suivis fidèlement, et je crus avoir enfin réussi à arriver au but que je m'étais proposé. Aussitôt M. *Liebig*, dans sa vaste imagination, crée une autre bile, dont il décrit la composition qui est des plus simples et dont le prin-

cipal élément est un sel sodique d'un acide organique qu'il désigne par acide bilique; il trouve sous sa main des élèves de bonne volonté qui prouvent par des expériences, dans le laboratoire de Giessen, à quel point je me suis fourvoyé et à quel point les idées du maître sont justes, ainsi qu'on peut le voir dans les Rapports annuels 1844, p. 377-382, et 1845, p. 517-520.

Les travaux qui ont été publiés ensuite montrent que l'on a adopté avec confiance l'idée de M. *Liebig* que la bile est un sel, et que l'on a envisagé mes données comme tellement erronées que l'on a cru pouvoir employer les noms que j'avais donnés à des corps nettement caractérisés, pour désigner d'autres corps, dans la supposition que ce que j'avais décrit ne reposait sur aucun fait réel. M. *Liebig* avait par conséquent atteint le but qu'il avait eu en vue.

En raison de la grande difficulté que présente une analyse exacte de la bile fraîche, je n'avais nul espoir que les manœuvres de M. *Liebig* pour abaisser mon travail fussent dévoilées de mon vivant, et je songeais avec calme que cette question était renvoyée au jugement de l'avenir. Cependant, et contre toute attente, le voile a déjà été levé.

M. *Mulder*, auquel la chimie organique et surtout la chimie animale doit une grande reconnaissance pour un plus grand nombre de recherches fondamentales et consciencieuses que n'en a fourni quelque autre chimiste que ce soit, a été conduit par l'incertitude qui régnait sur les données nombreuses et différentes sur la nature de la bile, à entreprendre un grand travail sur la composition (1) de ce liquide. Les résultats auxquels il est arrivé s'accordent parfaitement avec ceux auxquels j'avais été conduit par mes expériences. Mais il a été bien plus loin que moi, car il a confirmé par l'analyse la diversité des matières qu'il a trouvées et a montré de quelle manière elles sont engendrées les unes par les autres. Je donnerai ici un extrait de son travail et j'entrerai dans un peu plus de détails qu'à l'ordinaire, parce qu'il s'agit ici d'une question controversée.

Selon M. *Mulder*, la bile peut être envisagée comme contenant quelques matières accessoires, d'autres en quantités variables et une seule qui en constitue l'élément essentiel.

Les *matières accessoires* sont des chlorures (aussi des iodures dans la bile du cabillaud et de quelques autres), des sulfates, des phosphates et des carbonates alcalins, de la cholestérine, de la graisse, soit des combinaisons lipyliques d'acide margarique, d'acide stéarique et d'acide oléique, soit des savons des mêmes acides avec de l'alcali, en outre deux matières colorantes, la biliverdine et la bilifulvine, de l'extrait de chair et plusieurs autres corps en faible quantité.

(1) Scheik. Onderzoek., IV, 1, et en abrégé dans le Journ. für pr. Chemie, XXXIX, 321.

Les *matières dont la quantité est variable* peuvent être d'une nature très différente. Ce sont les acides résineux, l'acide fellinique et l'acide cholinique, combinés avec la soude et l'ammoniaque sous la forme de sels solubles et la taurine.

Biline. — L'*élément principal* est un corps unique extractiforme, la biline, d'une saveur amère et douceâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, composé de carbone, d'hydrogène, de nitrogène, de soufre et d'oxygène, et qui a une tendance surprenante à éprouver des modifications qui donnent naissance aux corps dont la quantité est variable. La connaissance de cette matière et de ses propriétés comprend celle de la bile et y jette un jour inattendu au point de vue chimique et au point de vue physiologique.

La biline est la matière qui est formée et sécrétée par le foie et qui constitue la majeure partie des éléments de la bile qui sont dissous dans le liquide; mais la facilité avec laquelle elle se métamorphose fait que lorsque la bile a été conservée plus ou moins longtemps dans la vésicule de la bile dans l'animal même, ces matières variables en quantité ont déjà commencé à se former, de sorte que la bile ne renferme pas seulement de la biline libre, mais en outre des combinaisons de biline avec de l'acide fellinique et cholinique, et d'autres produits de métamorphoses qui se forment simultanément, savoir, de l'ammoniaque et de la taurine; d'après l'expérience acquise jusqu'à ce jour il paraîtrait qu'il ne s'en forme pas d'autres.

La métamorphose de la biline s'opère d'une manière incessante dans la vésicule et dans l'intestin, tout comme lorsqu'on conserve la biline en dehors du corps de l'animal; elle s'effectue soit que la bile vienne en contact avec l'air ou non, soit à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur, mais dans le corps elle est particulièrement favorisée par l'acte de la digestion et en dehors du corps par une forte dessiccation ou sous l'influence des acides. Les produits de métamorphoses sont : l'ammoniaque, la taurine et les deux acides résineux nommés plus haut, ou bien quatre autres dont la composition offre une relation très simple à l'égard des premiers, car ils résultent de ceux-ci en vertu d'une simple assimilation des éléments de l'eau. Ces quatre corps sont l'acide fellanique, l'acide cholanique, la dyslysine et l'acide cholique. L'acide fellinique et l'acide cholinique ne diffèrent également l'un de l'autre, quant à la composition, que par des proportions différentes d'hydrogène et d'oxygène dans le même rapport que dans l'eau.

Comme la bile fraîche renferme le plus ordinairement des combinaisons de biline avec l'acide fellinique et l'acide cholinique, on a été conduit à envisager le tout comme un seul corps qu'on a désigné par acide choléique (acide bilique). Mais lorsque cette combinaison a été privée de

la graisse et d'autres corps étrangers qui l'accompagnent, on peut la scinder en trois corps : la biline, l'acide fellinique et l'acide cholinique. Le soi-disant acide bilique est donc composé de trois corps distincts, et lorsqu'on le met en liberté au moyen des acides, ces trois corps ne se séparent pas les uns des autres. Cet acide composé peut être engendré au moyen de la biline pure lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique avec le concours de la chaleur, et de cette manière sa nature de produit de métamorphose saute aux yeux. Il est formé réellement de deux combinaisons, l'acide bilifellinique et l'acide bilicholinique, dont les proportions relatives peuvent être variables.

DÉCOMPOSITION DE LA BILE PAR LES SELS PLOMBIQUES. — L'exactitude des résultats que nous venons de mentionner peut être mise en évidence de la manière suivante : On prend la vésicule du fiel d'un animal qui vient d'être abattu et on la vide immédiatement, tandis qu'elle est encore chaude, dans de l'alcool, puis on filtre pour séparer le mucilage. On mélange cette dissolution alcoolique limpide de bile avec une dissolution alcoolique d'acétate plombique ; il s'y forme un précipité, qui est composé de sulfate, phosphate, carbonate, chlorure, stéarate, margarate et d'oléate plombique et d'une combinaison de biliverdine avec l'oxyde plombique. Une petite addition d'eau précipite encore une petite quantité des sels plombiques des acides gras. On filtre, puis on ajoute à la liqueur filtrée un excès de sous-acétate plombique et beaucoup d'eau, qui précipitent une combinaison plombique molle et poissante, formée de bilifellinate et de bilicholinate plombique, contenant un peu de fellinate et de cholinate plombique. On filtre de nouveau, on précipite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on évapore ; la dissolution renferme de la biline et de l'acide acétique libre. Après l'évaporation l'on obtient la biline, jouissant de ses propriétés caractéristiques ; mais si on la redissout dans l'eau et qu'on ajoute ensuite du sous-acétate plombique, il se forme un nouveau précipité d'acide bilifellinique et d'acide bilicholinique qui ont été engendrés pendant la dessiccation. Si, après avoir filtré, on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore, la biline continue à se métamorphoser, et si après l'avoir redissoute dans l'eau on la mélange de nouveau avec du sous-acétate plombique, on obtient encore un précipité de même nature. Il se forme en même temps de l'ammoniaque et de la taurine ; l'ammoniaque se combine avec l'acide acétique et s'échappe en partie pendant l'évaporation et la dessiccation, mais la taurine reste insoluble et constitue le résidu, quand on reprend la masse par l'alcool. La dissolution alcoolique renferme beaucoup d'acétate sodique, elle est souvent d'une couleur assez foncée ; elle contient de la biline, un peu d'acide bilifellinique et d'acide bilicholinique, plus une matière colorante, qu'on n'a pas réussi à enlever et qui est due probablement à de la bilifulvine.

On peut cependant, par ce procédé, obtenir de la biline à peu près pure, si l'on effectue la première évaporation un peu rapidement dans un vase plat et à une douce chaleur; reprenant le résidu par de l'alcool anhydre qui laisse la taurine insoluble, ajoutant à la dissolution alcoolique quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, tant qu'il se précipite un sulfate, filtrant, précipitant l'excès d'acide sulfurique par l'acétate plombique, le plomb ensuite par l'hydrogène sulfuré, filtrant de nouveau et évaporant avec précaution. Le résidu ne produit, après l'avoir redissous, qu'un léger trouble avec le sous-acétate plombique.

Voici le traitement qu'on a fait subir au précipité analogue à un onguent produit par le sous-acétate plombique dans la bile qui avait été précipitée au préalable par une dissolution alcoolique d'acétate plombique neutre; l'ayant pétri dans l'eau jusqu'à ce que toute l'eau-mère en fût extraite, on l'a dissous dans l'alcool, qui a laissé un résidu insoluble de carbonate et de cholinate plombique. La dissolution alcoolique, après l'évaporation à siccité, a laissé un résidu qu'on a fait digérer dans l'eau avec un excès d'oxyde plombique; la biline s'est dissoute dans l'eau, et cette dissolution, ayant été débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, a laissé, après l'évaporation, de la biline présentant les mêmes propriétés que celle que l'on obtient après la précipitation de la bile par le sous-acétate plombique. Cette biline, de même que celle dont il a été question plus haut, se convertit, sous l'influence de la chaleur et de l'acide chlorhydrique, en ammoniaque, taurine, acide bilifellinique et acide bilicholinique, et, sous l'influence prolongée de l'acide, ces deux derniers se transforment en acide fellinique, acide cholinique et dyslysine.

La combinaison plombique insoluble, d'où l'eau avait extrait la biline, a été reprise par l'alcool, qui a laissé l'excès d'oxyde plombique insoluble. La dissolution alcoolique a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb, puis évaporée, et le résidu repris par l'eau de baryte, qui en a dissous une grande partie. La portion qui ne se dissout pas est du fellinate barytique et un peu de cholinate barytique. La dissolution renferme du bilifellinate barytique et un peu moins de biline que ne renferme le sel onguentaire. Tout cela prouve que la bile renferme une matière neutre qui ne se combine pas avec les bases, la biline, dont les derniers produits de métamorphoses sont l'acide fellinique, l'acide cholinique, la dyslysine, la taurine et l'ammoniaque, et que ces derniers corps, qui se trouvent toujours aussi dans la bile fraîche, n'ont d'autre origine que la décomposition spontanée de la biline, qui continue lentement à partir du moment où elle est formée.

Il n'est pas possible de déterminer avec une exactitude rigoureuse la composition centésimale de la biline, parce que, pendant les opérations qui sont nécessaires pour l'obtenir à un état convenable pour l'analyse, elle

se métamorphose continuellement, métamorphose pendant laquelle les éléments de l'eau concourent à la formation des autres produits. Pour la même raison on ne peut pas arriver non plus à la composition exacte de l'acide bilifellinique et de l'acide bilicholinique, parce que, même dans ces combinaisons, la biline n'est pas à l'abri de la décomposition progressive qu'elle éprouve à l'état isolé; mais comme ces acides forment avec la biline deux combinaisons en proportions différentes, l'on peut, par l'analyse de celle qui renferme le moins de biline et qui résiste mieux à la métamorphose, se faire une idée de la composition de la biline. De même, comme le soi-disant acide choléique ou bilique est un mélange d'acide fellinique et d'acide cholinique avec ces mêmes acides combinés avec la plus grande proportion de biline, il est bien évident que l'analyse doit conduire à des résultats très variables.

Dans la bile fraîche qu'on abandonne à elle-même pendant quelques semaines, la biline se convertit d'abord en ammoniaque, taurine, acide fellinique et acide cholinique, et ensuite ces deux derniers donnent naissance à l'acide fellanique et à l'acide cholanique.

Nous allons maintenant passer en revue les résultats analytiques sur lesquels on a établi la composition de ces corps, bien que pour quelques uns d'entre eux la détermination des atomes manque :

DYSLYSINE. — La *dyslysine* est le dernier produit de la métamorphose de la bile ou de la biline sous l'influence de l'ébullition avec l'acide chlorhydrique; cette opération ne produit en dernier lieu que de la dyslysine, de l'ammoniaque et de la taurine. La dyslysine est un corps pulvérulent insoluble dans l'alcool et soluble dans l'éther. On l'a préparée en traitant par l'acide chlorhydrique, soit la bile privée de la matière colorante par du charbon, A, soit la biline, B. Voici les résultats des analyses :

	A	B		At.	Calculé.
Carbone.	77,12	77,14	77,10	100	77,26
Hydrogène.	9,56	9,22	9,22	146	9,37
Oxygène.	13,32	13,64	13,68	13	13 37

La dyslysine, pour être amenée à cet état, exige un traitement prolongé par l'acide chlorhydrique; car entre elle et les acides fellinique et cholinique, il se forme un produit intermédiaire, qui est soluble dans l'alcool, qui se précipite pendant le refroidissement et qui a conduit à une composition un peu différente. A a été préparé au moyen de bile décolorée, et B au moyen d'acide fellinique, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique.

	A	B	At.	Calculé.
Carbone.. .	76,68	76,38	100	76,38
Hydrogène. .	9,76	9,34	148	9,39
Oxygène. .	13,56	14,28	14	14,23

Cette dernière renferme par conséquent les éléments d'un atome d'eau de plus que la première.

Il existe en outre une dyslysine qui n'est pas même soluble dans l'éther, dont la composition n'est pas bien rigoureusement déterminée, mais qui paraît renfermer $C^{50}H^{72}O^{6}$. 2 atomes de cette dernière donnent naissance à la dyslysine soluble dans l'éther en s'emparant de 1 at. d'eau, et à celle qui est soluble dans l'alcool en s'emparant de 2 at. d'eau.

ACIDE CHOLINIQUE. — On ne peut pas déterminer avec une entière certitude le poids atomique de l'*acide cholinique* (1). Un sel barytique contenant un excès d'acide a conduit, par l'analyse, à la composition suivante pour l'acide, abstraction faite de la baryte :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	73,89	100	73,84
Hydrogène. . .	9,88	154	9,45
Oxygène. . . .	16,23	17	16,71

On peut établir sur ces résultats la formule suivante, $\dot{Ba}C^{50}H^{76}O^{8} + \dot{H}C^{50}H^{76}O^{8}$, qui conduit, pour l'acide cholinique anhydre, à la formule $C^{50}H^{76}O^{8}$.

ACIDE FELLINIQUE. — La composition rigoureuse de l'acide fellinique est plus facile à déterminer. Cet acide se distingue du précédent, auquel il reste opiniâtrément attaché, par la propriété de former avec la baryte et l'oxyde plombique des sels solubles dans l'alcool, tandis que ceux de l'acide cholinique ne s'y dissolvent pas.

Le bifellinate barytique a conduit, par l'analyse, aux résultats suivants pour l'acide :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	70,73	100	70,71
Hydrogène. . .	9,78	162	9,52
Oxygène . . .	19,49	21	19,77

L'analyse d'un sel barytique neutre a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	71,96	50	71,48
Hydrogène. . .	9,60	80	9,50
Oxygène. . . .	18,44	10	18,02

(1) Lorsque les observations de M. *Mulder* ne diffèrent pas des miennes, il cite dans son Mémoire les descriptions que j'ai données dans la 3e édition allemande de mon Traité de Chimie, t. IX, à l'article Bile.

Ces résultats conduisent aux formules $\dot{Ba}C^{50}H^{80}O^{10} + \dot{\dot{H}}C^{50}H^{80}O^{10}$ et $\dot{Ba}C^{50}H^{80}O^{10}$, et pour l'acide anhydre, $C^{50}H^{80}O^{10}$. Les sels plombiques n'ont pas donné des résultats aussi rigoureux, mais ils s'accordent cependant assez bien avec ceux des sels barytiques.

Acide choloïdique. — Le *mélange de ces acides* avant leur séparation constitue l'acide choloïdique de M. *Demarçay.* M. *Mulder* l'a trouvé composé de :

	Dans un sel barytique neutre.	Dans un sel plombique neutre.
Carbone. . . .	72,41	72,79
Hydrogène. . .	10,07	9,97
Oxygène. . . .	17,52	17,24

L'on a fait plusieurs autres analyses de cet acide qui ont conduit à des résultats si rapprochés qu'il paraît que ce mélange s'obtient toujours d'une composition assez constante, c'est-à-dire que ces acides se forment pendant la métamorphose de la bile en quantités qui présentent toujours le même rapport entre elles. Voici les résultats qu'avaient obtenus M. *Demarçay* et MM. *Theyer* et *Schlosser* (C = 76,437) :

	M. Demarçay.	MM. Theyer et Schlosser.
Carbone. . . .	73,30	72,23
Hydrogène. . .	9,51	10,10
Oxygène. . . .	17,19	17,67

Acide fellanique. — L'acide fellanique, qui, abstraction faite d'autres propriétés, se distingue de l'acide fellinique en ce que le sel barytique est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, est contenu en quantité considérable dans la *bilis bubula spissata.* A l'état hydraté et libre il a fourni à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	70,74	71,28	50	71,48
Hydrogène . .	9,90	9,85	80	9,50
Oxygène. . .	19,36	18,87	10	19,02

D'après l'analyse du trifellanate argentique et du bifellanate barytique, dont il serait superflu de reproduire ici les résultats numériques, la formule de l'acide hydraté est $\dot{\dot{H}} + C^{50}H^{78}O^{9}$. La formule du sel argentique était $\dot{Ag}C^{50}H^{78}O^{9} + 2\dot{\dot{H}}C^{50}H^{78}O^{9}$, et celle du sel barytique $\dot{Ba}C^{50}H^{78}O^{9} + \dot{\dot{H}}C^{50}H^{78}O^{9}$.

Acide cholanique. — Cet acide n'a pas été analysé; mais M. *Mulder* croit que c'est celui que l'on obtient lorsqu'on fait bouillir l'acide fellanique avec de la potasse caustique, et qui ressemble à l'acide cholanique en ce qu'il produit, entre autres, un sel insoluble dans l'eau avec la baryte. L'acide préparé de cette manière a été trouvé composé de :

Carbone.	72,17	71.92
Hydrogène	9,86	9,84
Oxygène.	17,97	18,24

Acide cholique. — (Il est question ici de l'acide auquel j'ai donné ce nom dans mon *Traité de chimie*, qui n'est pas le même que celui que M. *Gmelin* a décrit sous le nom d'acide cholique (comp. Rapport 1846, p. 486). L'*acide cholique* est cristallisable et produit avec plusieurs bases des sels cristallisables. M. *Mulder* ne l'a pas analysé, mais il en a calculé la composition d'après une analyse faite par M. *Gorup-Besanez* :

	Analyse de M. Gorup-Besanez.		At.	Calculé.
Carbone. . .	69,34	69,59	50	69,974
Hydrogène. .	9,98	10,08	82	9,533
Oxygène . .	20,68	20,33	11	20,493

$= \dot{H} + C^{50}H^{80}O^{10}$.

Tableau comparatif de la composition de ces acides. — **Toutes ces** différentes compositions offrent une certaine ressemblance. Si l'on envisage comme type fondamental la dyslysine modifiée et insoluble dans l'éther, l'on trouve que la composition de toutes ces combinaisons se laisse ramener à ce type fondamental en y ajoutant un certain nombre d'atomes d'eau ; en effet :

Dyslysine insoluble dans l'éther. . .	$C^{50}H^{72}O^{6}$
Dyslysine soluble dans l'éther. . . .	$2(C^{50}H^{72}O^{6}) + (H^2O)$
Dyslysine soluble dans l'alcool. . . .	$C^{50}H^{72}O^{6} + (H^2O)$
Acide cholinique.	$C^{50}H^{72}O^{6} + 2(H^2O)$
Acide fellinique.	$C^{50}H^{72}O^{6} + 3(H^2O)$
Acide fellanique.	$C^{50}H^{72}O^{6} + 4(H^2O)$
Acide cholique.	$C^{50}H^{72}O^{6} + 5(H^2O)$

Ces corps peuvent donc passer de l'état de l'un à l'état de l'autre en s'emparant ou cédant de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions de l'eau. Ainsi, par exemple, lorsqu'on traite la dyslysine par une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, avec le concours de la chaleur, elle donne naissance à l'acide fellinique et à l'acide cholinique, et ces derniers, sous l'influence de l'ébullition avec un acide, se convertissent de nouveau en dyslysine. La cause de la facilité de ces métamorphoses est par conséquent bien évidente.

On conçoit également facilement pourquoi la biline donne naissance à toutes ces combinaisons, car celle-ci se scinde en ammoniaque, taurine et acide fellinique et cholinique qui à leur tour engendrent toutes les autres. Comme l'on a appris par les expériences de M. *Redtenbacher* que la tau-

rine renferme 2 at. (25,6 p. 100) de soufre, il est clair que le soufre doit aussi être l'un des éléments constitutifs de la biline, et cette dernière doit être composée de telle façon qu'elle ne puisse donner naissance qu'à de l'ammoniaque, de la taurine, de la dyslysine et un certain nombre d'atomes d'eau.

ACIDES BILIFELLINIQUES. — L'acide bilifellinique doit renfermer du soufre en raison de la biline qu'il renferme. M. *Mulder* a essayé d'en déterminer la composition par l'analyse des sels plombique et barytique de l'*acide billifellinique contenant le minimum de biline*, et est arrivé aux résultats suivants :

	Sel barytique.	Sel plombique.	At.	Calculé.
Carbone. .	66,83	67,36	102	67,31
Hydrogène. .	9,33	9,21	172	9,40
Nitrogène. .	3,00	2,85	4	3,08
Soufre. . .	1.59	1,67	1	1,76
Oxygène. .	19,25	18,91	21	18,45

Le poids atomique d'après le calcul est 5681, d'après l'analyse du sel plombique 5753, et d'après celle du sel barytique 5761. La composition en est représentée par la formule $C^{102}H^{172}N^{4}SO^{21}$.

L'*acide bilifellinique contenant le maximum de biline* a conduit à une composition toute différente. L'analyse d'un sel barytique a donné pour l'acide :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	58,72	79	59,36
Hydrogène. . .	8,76	146	9,11
Nitrogène. . .	4,09	4	3,51
Soufre. . . .	3,73	2	4,00
Oxygène. . . .	24,70	24	24,00

$= C^{79}H^{146}N^{4}S^{2}O^{24}$. Mais il est extrêmement difficile d'obtenir ces combinaisons contenant le maximum de biline à un degré de combinaison constant, et il se forme fort aisément des combinaisons intermédiaires. Les 2 at. de soufre dans cette dernière sembleraient indiquer qu'elle renferme deux fois plus de biline pour la même quantité d'acide fellinique et d'acide cholinique. Si l'on connaissait la quantité relative de ces acides qui y sont contenus, on pourrait probablement arriver par le calcul à connaître celle de la biline ; mais l'on n'arrivera vraisemblablement pas de longtemps à une connaissance exacte du véritable état des choses.

Les bilifellinates ont une grande avidité pour l'eau et ne peuvent pas être débarrassés de cette dernière à 100°. Ce n'est guère qu'en les exposant à 130° qu'on peut avoir quelque certitude de les dessécher complétement. Les analyses de bilifellinates qui ont été exécutées dans le laboratoire de Giessen par MM. *Demarçay*, *Kemp*, *Theyer* et *Schlosser* et *En-*

derlin, n'ont pas pu conduire à des résultats exacts, car les sels n'ayant été séchés qu'à 100° contenaient tous de l'eau, et en outre ils n'étaient pas exempts de chlorures, de sulfates et de phosphates.

BILE CRISTALLISÉE. — La bile cristallisée (de M. *Platner*, Rapport 1846, p. 482) renferme même aussi ces mélanges et en outre de l'acide cholinique et de l'acide fellinique. M. *Mulder* considère la bile cristallisée comme une modification de l'acide bilifellinique ; mais elle en est un produit de métamorphose, engendré sous l'influence de l'éther. On n'en obtient point lorsqu'on opère sur de la bile très récente ; et si l'on obtient quelque chose, la majeure partie est cependant de la biline inaltérée, qui en produit davantage à la longue. Si, en revanche, l'on emploie de la bile moins fraîche, qui renferme peu de biline libre, et qu'on en mélange la dissolution alcoolique avec de l'éther, on obtient au bout de quelques heures une grande quantité de la combinaison cristallisée. La dissolution de la bile fraîche dans l'alcool que l'on conserve pendant quelques jours, donne ensuite la combinaison cristallisée quand on la mélange avec de l'éther. Cette combinaison renferme comme bases de l'oxyde ammonique et de la soude.

IDÉES PHYSIOLOGIQUES. — C'est à la grande altérabilité de la biline que la bile doit réellement l'influence qu'elle exerce dans l'économie animale. Chez un grand nombre d'animaux elle se verse dans le duodénum, et à partir de ce moment elle se métamorphose incessamment, la quantité de biline diminue, l'acide fellinique et cholinique augmentent, ils se combinent avec l'ammoniaque et la soude qu'ils trouvent dans la bile, à moins que la soude ne soit prise par l'acide du chyme. Cette soude se trouve très probablement dans la bile à l'état de carbonate ; M. *Mulder* a du moins constaté dans la bile fraîche la présence d'un carbonate, car dans le précipité que produit l'acétate plombique dans la dissolution alcoolique, se trouve entre autres du carbonate plombique. La bile ne se présente ensuite dans aucune partie des intestins dans le même état ; à mesure qu'elle s'approche de l'extrémité, elle renferme plus d'acide fellinique et d'acide cholinique, elle a donné naissance à de l'ammoniaque et à de la taurine et à la fin elle ne renferme plus trace de biline. Il est donc probable qu'aucune partie de la bile ne retourne dans le sang ; et si toutefois il s'en rend quelque peu, ce n'est pas sous la forme de biline. L'excitation que produit la bile dans le canal intestinal est différente pour chaque partie de l'intestin, et l'action métamorphosante qu'exerce chacune de ces parties sur la bile est aussi différente ; enfin, il est étonnant qu'un seul corps organique, l'élément principal de la bile, la biline, puisse exercer des influences aussi différentes et engendrer des corps aussi variés.

BILE CRISTALLISÉE. — M. *Verdeil* (1) a trouvé, de son côté, le même

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 311.

procédé que M. *Mulder* pour préparer la bile cristallisée. Ce procédé consiste à dissoudre de la bile desséchée dans 20 fois son poids d'alcool anhydre, à décolorer la dissolution au moyen de charbon animal, à la mélanger ensuite avec de l'éther anhydre jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, à boucher le flacon et à l'abandonner à lui-même. La cristallisation ne tarde pas à se manifester, et la bile se dépose en aiguilles fines, formant des groupes concentriques, mais mélangées avec des cristaux de chlorure sodique. On peut toutefois éviter ces derniers en dissolvant la bile desséchée, ou bien les cristaux, dans de l'alcool anhydre contenu dans un flacon entouré d'un mélange frigorifique ; le liquide ne dissout alors pas trace de chlorure sodique. On exprime les cristaux dans du papier joseph et on les sèche dans le vide. Ils sont déliquescents et ne tardent pas à s'agglutiner à l'air ; mais, après avoir été séchés à 100°, ils se laissent aisément réduire en poudre.

M. *Verdeil* les a analysés et les a trouvés composés de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	59,84	59,77	44	60,35
Hydrogène. .	8,73	8,80	80	9,15
Nitrogène . .	4,11	4,33	2	3,24
Soufre. . . .	3,78	3,89	1	3,66
Oxygène. . .	16,45	16,32	9	16,46
Soude. . . .	7,09	6,89	1	7,15

Tout en laissant au résultat du calcul la valeur qu'il peut avoir, nous nous bornerons à faire observer que lorsqu'on compare le résultat de l'analyse avec celui de l'analyse de l'acide bilifellinique au maximum par M. *Mulder*, l'on trouve que les nombres obtenus de part et d'autre pour le carbone, l'hydrogène, le nitrogène et le soufre sont parfaitement semblables, et que la somme de l'oxygène et de la soude conduit au même nombre que M. *Mulder* a obtenu pour l'oxygène seul. Il est par conséquent évident que la combinaison cristallisée renferme le carbone, l'hydrogène, le nitrogène et le soufre dans les mêmes proportions relatives que l'acide bilifellinique contenant le maximum de biline. M. *Verdeil* a calculé la composition centésimale théorique de l'acide anhydre contenu dans le sel :

	At.	Centièmes.
Carbone.	44	64,33
Hydrogène.	80	9,59
Nitrogène.	2	4,53
Soufre	1	4,11
Oxygène.	9	17,14

Le sous-acétate plombique produit, dans la dissolution aqueuse du sel

sodique de cet acide, la même combinaison onguentaire que dans la bile; et lorsqu'on fait bouillir le sel sodique avec de l'acide chlorhydrique, il donne un mélange d'acide fellinique, d'acide cholinique et de dyslysine.

Ces données s'accordent parfaitement avec celle de M. *Mulder*, que cet acide est une modification de l'acide bilifellinique, et les nombres de la composition centésimale théorique de l'acide anhydre se rapprochent beaucoup de ceux que M. *Mulder* a trouvés pour l'acide bilifellinique au minimum de biline.

Lorsque M. *Verdeil* prescrit d'employer de la bile fraîche, il entend probablement par là, comme cela a toujours été le cas dans le laboratoire de Giessen, où il a fait ses expériences, de la bile qui n'a pas encore l'odeur de bile en putréfaction.

Il serait sans contredit d'un haut intérêt de faire des expériences comparatives entre la bile rendue cristallisable au moyen de l'éther et la partie cristallisable de la bile de serpents et de poissons; car il est possible qu'elles soient l'une et l'autre le même corps.

Cette expérience conduit à l'égard de ce produit à une idée fort différente de celle à laquelle l'expérience de M. *Platner* avait semblé conduire, savoir que l'acide qu'il contient serait le même que celui que fournit la bile qui a commencé à se putréfier, et que nous avions confondu à tort avec l'acide cholique de M. *Gmelin*.

Une analyse de bilifellinate sodique ordinaire par M. *Kemp* (1) s'accorde d'une manière surprenante avec l'analyse de la bile cristallisée par M. *Verdeil*; M. *Kemp* a trouvé :

Carbone	59,90
Hydrogène	8,90
Nitrogène	3,40
Soufre	3,10
Oxygène	17,63
Soude	6,53
Chlorure sodique	0,54

MÉTAMORPHOSE DE LA BILE. — M. *de Gorup-Besanez* (2) a fait sur les métamorphoses de la bile des expériences qui paraissent très soignées; mais comme pendant toutes ces recherches il a été conduit par la conviction que les idées de M. *Liebig* étaient exactes, un grand nombre de faits lui sont échappés. Il n'est du reste arrivé à aucun résultat qui n'ait été mieux établi déjà auparavant, à l'exception du produit de la destruction de la bile par une conservation très prolongée, et de la bile cristallisée qui

(1) Chem. Gazette, n°99, p. 472.

(2) Untersuchungen über die Galle von Freyiherr von Gorup-Besanez, et Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 129.

en résulte ; tout cela était connu précédemment, mais n'avait pas été décrit et analysé aussi exactement qu'il l'a fait.

Il a exposé de la bile à la putréfaction dans une cave pendant plusieurs mois ; après cela il l'a filtrée, pour séparer les moisissures et autres végétations organiques, l'a évaporée à siccité et extrait le résidu par de l'alcool concentré. Le résidu insoluble dans l'alcool renfermait de la taurine. La dissolution alcoolique ayant été évaporée à siccité, il a traité le résidu par l'éther pour enlever la graisse, et l'éther après avoir été décanté a déposé une portion de l'acide cristallisé.

Il a ensuite dissous le résidu dans l'eau, mélangé la dissolution avec de l'acide acétique, qui a produit un précipité huileux et liquide (probablement en vertu de la présence d'un peu d'alcool et d'éther), qui par la digestion dans la liqueur à un endroit chaud n'a pas tardé à se prendre en masse à gros grains. Après les lavages les cristaux étaient peu solubles dans l'alcool froid, mais ils se dissolvaient très bien dans l'alcool bouillant, cristallisaient de nouveau par le refroidissement et ont pu être obtenus à l'état de pureté par une nouvelle cristallisation, dont l'eau-mère a produit des cristaux jusqu'à la dernière goutte. Les cristaux que l'on obtient par le refroidissement sont des aiguilles soyeuses groupées de manière à former des arborescences, et ceux qui se déposent pendant une cristallisation plus lente ont un aspect tétraédrique.

D'après les mesures de M. *de Kobell*, ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base carrée ; ils forment des pyramides à base carrée, sur lesquelles on trouve les faces du prisme de seconde classe, qui sont très petites et forment des troncatures sur les arêtes latérales. L'angle du sommet de la pyramide est de 117°, et l'angle des arêtes latérales est de 95°30′.

Les cristaux sont limpides, incolores et transparents ; mais, exposés à l'air, ils ne tardent pas à se troubler et à devenir opaques. Ils se laissent réduire aisément en une poudre blanche, très électrique ; ils ne fondent qu'au-dessus de 100° ; leur saveur est amère avec un arrière-goût douceâtre ; ils ont une réaction acide, ne se dissolvent pas dans l'eau, un peu dans l'alcool froid, très bien dans l'alcool bouillant et très peu dans l'éther. Avec les alcalis, ils forment des sels solubles et en chassent l'acide carbonique. Ils contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent déjà en partie à la température ordinaire de l'air ; mais il en reste toujours une certaine portion qui ne s'échappe qu'entre 100° et 130°. En présence de l'acide sulfurique et du sucre, ils produisent, comme la bile, une superbe couleur violette. Ils ne renferment ni nitrogène ni soufre. Le résultat de l'analyse a été cité plus haut, p. 362, à l'occasion du calcul de la composition de l'acide cholique par M. *Mulder*.

M. *Gorup-Besanez* a fait en outre des expériences sur la bile de l'homme qui l'ont conduit aux mêmes résultats que la bile de bœuf.

BILE DE COCHON. — A l'égard de la bile de cochon, il a confirmé l'observation de M. *Thénard*, savoir : que la bile fraîche, au moment où on la recueille de la vésicule, précipite immédiatement de l'acide bilifellinique en présence de l'acide acétique ; de sorte que la bile de cet animal se trouve, dans la vésicule, à un état de métamorphose plus avancé que cela n'a lieu pour d'autres animaux.

MUCILAGE DE BILE. — M. *de Gorup-Besanez* a aussi analysé le mucilage de la bile de l'homme, et l'a trouvé composé de :

Carbone.	51,68
Hydrogène	7,06
Nitrogène.	13,22
Oxygène.	28,04

Il convient de faire remarquer que dans cette analyse la cendre était composée pour la plus grande partie de carbonate calcique, dont on a retranché le poids dans le calcul de l'analyse. Cette chaux ne se trouvait pas à l'état de carbonate dans le mucilage, de sorte qne la défalcation du poids de la cendre laisse une incertitude qu'on ne peut pas corriger, parce qu'il n'est pas probable que toute la quantité d'acide carbonique se soit maintenue dans la combinaison pendant la calcination. L'on n'a pas cherché à découvrir s'il contenait du soufre ou du phosphore. Le résultat de l'analyse présente un certain accord avec celle de M. *Kemp* (Rapport 1843, p. 874), surtout si dans cette dernière on calcule le carbone en employant le poids atomique corrigé du carbone. Nous verrons plus bas que le mucilage des membranes muqueuses, qui ne sont pas humectées par une contenta acide, semble présenter dans tout le corps la même composition.

M. *de Gorup-Besanez* (1) a trouvé des traces de cuivre dans des concrétions biliaires. Des calculs biliaires de cholépyrrhine ont laissé après l'incinération une cendre fusible, qui se réduisait en une scorie bleuâtre, dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique a fourni du cuivre par la précipitation par l'hydrogène sulfuré et sur du fer métallique.

ESSAI DE LA BILE PAR M. PETTENKOFER. — Dans le Rapport 1845, p. 520, j'ai cité une méthode découverte par M. *Pettenkofer* pour reconnaître la présence de la bile, et j'ai ajouté quelques nouveaux détails sur ce sujet dans le Rapport 1846, p. 484. Cet essai consiste à mélanger la matière avec du sucre et de l'acide sulfurique, qui produisent avec la bile une couleur violette.

(1) Buchner's Rep. Z. R., XLII, 145.

M. *Kemp* (1) a essayé d'isoler et d'étudier cette matière colorante. Il a dissous de la bile desséchée dans un peu d'alcool, filtré et distillé l'alcool dans une cornue jusqu'à consistance d'extrait. Il a ajouté au résidu 1/8 de son volume de sirop de sucre, dans lequel il s'est dissous à l'aide de la chaleur, et, après le refroidissement, il a versé dans la liqueur de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que toute la masse fût convertie en un liquide rouge-violet. En mélangeant ce dernier avec de l'eau, la matière colorante s'est précipitée en flocons brun chocolat, qu'on a séparés et lavés. Si les flocons ont entraîné de l'acide bilifellinique inaltéré, on reprend la matière colorante par l'éther, qui la dissout, tandis que l'acide ne se dissout pas; on obtient ensuite la matière colorante par l'évaporation de la dissolution éthérée. Le corps coloré est un acide que M. *Kemp* a appelé *sulfocholic acid*, et qui forme des sels avec les bases. Une description plus détaillée et l'analyse de cet acide ont été promises très incessamment. M. *Kemp* a fait observer que cet acide ne peut pas être préparé au moyen de la bile de cochon, ce qui est une nouvelle preuve que la bile de cet animal diffère réellement sous plusieurs rapports de celle d'autres animaux.

FORMATION DE GRAISSE AU MOYEN DE BILE ET DE SUCRE.—La formation de graisse par la fermentation d'un mélange de sucre et de bile, signalée par M. *Meckel* (Rapport 1846, p. 480), a été examinée par un grand nombre de chimistes, et entre autres par M. *Meckel* lui-même, et les résultats de ces nouvelles expériences s'accordent tous à condamner les données antérieures, comme prématurées et sans fondement. La cause de l'erreur, que M. *Meckel* n'a pas découverte au premier abord, est que des produits de métamorphose de la bile solubles dans l'éther s'étaient mélangés avec la graisse.

BILE DE SERPENT.—M. *Schlieper* (2) a reçu de M. *Liebig* de la bile de boa annaconda pour en faire l'analyse. Cette bile ayant été évaporée à siccité, a été traitée par l'éther, pour en extraire la graisse et la cholestérine, dissoute ensuite dans l'alcool, filtrée, décolorée par le charbon animal, évaporée à siccité, et desséchée pendant quatre heures entre 130° et 132°. Le résidu a fourni par l'incinération 11,52 p. 100 de cendre incolore ayant une réaction alcaline, ne renfermant pas d'acide carbonique, et formée principalement de sulfate sodique souillé par un peu de chlorure et de sous-phosphate sodique. En brûlant la bile sèche avec du salpêtre et de l'hydrate potassique, on a obtenu, par la méthode ordinaire, au moyen du chlorure barytique, du sulfate barytique contenant 6,00, 6,31 et 6,38 p. 100 de soufre.

(1) Chem. Gazette, n° 91, p. 278.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LX, 109.

Voici le résultat de l'analyse élémentaire par la combustion :

Carbone	58,17
Hydrogène	8,46
Nitrogène	3,41
Soufre	6,31
Oxygène	12,13
Cendre	11,52

Nous retrouvons ici le carbone, l'hydrogène et le nitrogène à peu près dans les mêmes proportions que dans l'acide bilifellinique au maximum de biline de M. *Mulder*. Je veux bien admettre que l'analyse ait été faite avec tout le soin possible, et que les résultats soient aussi exacts que possible ; mais l'exposition de l'analyse ne supporte pas un examen approfondi. La cendre, 11,52 p. 100, était composée essentiellement de sulfate sodique, dont l'acide a été naturellement engendré par le soufre de la biline pendant l'incinération. Si l'on suppose que $\dot{Na}\,\dddot{S}$ y entre pour 10 p. 100, par exemple, la cendre renferme 2 1/3 p. 100 de soufre, qui est entré une seconde fois dans le calcul du soufre qu'on a obtenu par la combustion avec le salpêtre, et la même quantité manque dans le calcul du poids de la partie qui a été brûlée.

Taurine. — M. *Redtenbacher* (1) a trouvé que, lorsqu'on dissout de la taurine dans de l'hydrate potassique, et qu'on n'évapore que jusqu'à ce que la masse commence à s'épaissir, elle dégage de l'ammoniaque pure. Si l'on cesse de chauffer quand le dégagement d'ammoniaque s'arrête, l'on obtient les autres éléments de la taurine, sous la forme de deux acides combinés avec la potasse, et ces deux acides sont de l'acide acétique et de l'acide sulfureux. Si l'on sursature légèrement la potasse par de l'acide sulfurique, elle dégage de l'acide sulfureux, sans qu'il y ait du soufre mis en liberté ; et si l'on distille le mélange, il passe de l'acide acétique souillé par un peu d'acide sulfureux qu'il est aisé de séparer. L'acide acétique est, du reste, parfaitement pur.

La composition de la taurine, $C^4H^{14}N^2S^2O^6$, peut être représentée par :

1 atome d'aldéhyde	=	4C + 8H			+ 2O
1 équiv. d'ammoniaque	=	6H	+ 2N		
2 atomes d'acide sulfureux	=			2S	+ 4O
		4C + 14H	+ 2N	+ 2S	+ 6O

Cette exposition fournit sans peine l'explication de la décomposition. L'aldéhyde se convertit en acide acétique aux dépens de l'air ; l'acide sulfureux se combine avec la potasse, et l'ammoniaque s'échappe à l'état de gaz.

(1) Correspondance privée.

M. *Redtenbacher* a ensuite examiné comment une dissolution d'aldéhyde ammoniacale se comporte sous l'influence d'un courant d'acide sulfureux. La dissolution n'a pas tardé à déposer un corps cristallisé, qui ressemblait à la taurine en ce qu'il n'était pas volatil, qu'il renfermait de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux, et les éléments de l'aldéhyde, et qui se décomposait par la combustion, en présentant les mêmes phénomènes que la taurine. Mais les autres propriétés de ce corps ne ressemblaient pas à celles de la taurine, et il n'était pas de la taurine. M. *Redtenbacher* n'a pas encore eu le temps d'en faire une étude plus approfondie.

ACIDE CHOLESTÉRIQUE. – L'acide cholique qu'on obtient par la méthode de M. *Demarçay*, en faisant bouillir dans de l'hydrate potassique de la bile, privée au préalable de la graisse et de la matière colorante, a été soumis par M. *Schlieper* (1) à l'action de l'acide nitrique. M. *Schlieper* a trouvé que, sous l'influence de l'ébullition prolongée avec l'acide nitrique, l'acide cholique se convertit lentement, mais à la longue complétement, en acide cholestérique (Rapport 1846, p. 490). Pour plus de sûreté, l'acide a été analysé dans la combinaison avec l'oxyde argentique, et les résultats coïncidaient parfaitement avec la composition de l'acide cholestérique. En revanche, M. *Schlieper* a trouvé que l'acide cholique ne donne pas naissance aux autres matières qui, conjointement avec l'acide cholestérique, sont engendrées par la réaction de l'acide nitrique sur l'acide fellinique et cholinique (acide choloïdique).

CHOLESTÉRINE. — MM. *Schwendler* et *Meissner* (2) ont étudié la cholestérine sous la direction de M. *Woehler*. Lorsqu'on dissout la cholestérine dans l'éther, qu'on mélange la dissolution avec la moitié de son volume d'alcool, et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, la cholestérine cristallise à l'état hydraté en grandes tables rhomboïdales obliques bien déterminées, qui ont l'éclat du verre et la cassure du gypse cristallisé. Elles se conservent sans altération à l'air ; mais sous l'influence de la chaleur elles perdent de l'eau, et à 100° elles sont anhydres. Ces cristaux renferment 2,90 p. 100 d'eau.

D'après l'analyse la cholestérine est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	84,2	84	84,307
Hydrogène . . .	12,0	144	11,967
Oxygène. . . .	3,8	3	3.996

La formule de la cholestérine hydratée est $C^{84}H^{144}O^{3} + 2\dot{H}$, ou plus simplement $3C^{28}H^{48}O + 2\dot{H}$. On n'a pas pu obtenir une autre combinaison que celle avec l'eau pour fixer le poids atomique.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 375.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 107.

Sous l'influence du chlore et du brome la cholestérine donne lieu à une vive réaction en vertu de laquelle s'opère un échange d'hydrogène contre le corps halogène ; la masse s'échauffe et commence même à se décomposer sous l'influence de la chaleur produite. Si au contraire on expose de la cholestérine fondue et réduite en poudre, dans un flacon contenant un mélange sec d'air atmosphérique et de chlore ou de brome gazeux, et que lorsque le corps halogène est remplacé par l'hydracide, on remplace ce dernier par un nouveau mélange sec, et qu'on répète cette opération jusqu'à ce que finalement le corps halogène ne soit plus absorbé, on obtient de la chloro-ou bromo-cholestérine présentant une poudre meuble, insipide et inodore, qui se ramollit entre les doigts et s'y attache et qui fond à 60° en produisant un liquide jaunâtre, qui se prend par le refroidissement en masse amorphe. Elle se décompose à quelques degrés au-dessus de 60° en dégageant de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et laisse une masse résineuse brune et poreuse. Elle repousse l'eau et y est insoluble ; elle est insoluble dans de l'alcool froid à 78 p. 100; lorsqu'on la chauffe dans ce dernier, elle fond, avant que le liquide entre en ébullition, présente l'aspect et la consistance du jaune d'œuf et brunit sous l'influence de l'ébullition. Elle se dissout un peu dans l'alcool anhydre froid, très bien dans l'éther, et mieux dans un mélange d'alcool et d'éther que dans l'alcool seul. Ces dissolutions la fournissent après l'évaporation à l'état pulvérulent ou en grains amorphes. Une dissolution froide de potasse dans de l'alcool ne l'attaque pas, et sous l'influence de la chaleur elle brunit et devient résineuse. Quand on la conserve quelque temps dans un flacon bouché, on y trouve de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique qui en a été dégagé. Le corps halogène s'y substitue à 12 équivalents d'hydrogène; de sorte que la formule d'après l'analyse est $C^{84}H^{120}Cl^{24}O^{3}$; mais MM. *Schwendler* et *Meissner* croient qu'il existe des combinaisons intermédiaires dans lesquelles seulement 3 et 6 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le corps halogène, bien qu'ils n'aient pas réussi à les obtenir assez pures à l'état isolé.

Soumise à la distillation sèche, la cholestérine donne un produit oléagineux épais et laisse un résidu de charbon. Le produit de la distillation est neutre et insoluble dans la potasse ; par une seconde distillation avec de l'eau, il fournit une huile volatile qui a une odeur de géranium agréable.

URINE ET SES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS. — M. *J. Scherer* (1) a analysé l'urine par une nouvelle méthode. Il a essayé d'abord de l'analyser par la méthode que j'ai employée, mais il a trouvé que par la simple évaporation les éléments de l'urine s'altéraient tellement qu'il ne valait pas la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 280.

peine de continuer. Il a gardé un silence complet sur la belle méthode qui a été exposée par M. *Lehmann* (Rapport 1843, p. 363-370).

M. *Scherer* a commencé son analyse d'une manière qui semble promettre beaucoup au lecteur, mais malheureusement ces promesses ne s'accomplissent point. Il mélange l'urine en premier lieu avec du nitrate barytique, qui précipite l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide urique et le mucilage de la vessie. Il arrivait souvent à cette occasion, en opérant sur de l'urine d'hommes en bonne santé, que le précipité devenait vert-bleuâtre ou vert en vertu de la présence de la biliverdine que renfermait l'urine, et qui pouvait en être extraite au moyen d'alcool et d'acide chlorhydrique, qui donnaient une dissolution verte ; après l'évaporation de la liqueur et avoir traité le résidu par l'eau, l'on obtenait la biliverdine qui y est insoluble et qui pouvait être reconnue à ses propriétés. J'attire l'attention sur cette réaction parce qu'elle fournit une manière intéressante de découvrir cette matière dans l'urine quand on en soupçonne ; mais il faut ajouter en outre que le nitrate barytique n'est pas le réactif qui doit être employé, mais bien l'acétate barytique.

Après cette opération la liqueur filtrée a été précipitée par l'acétate plombique, filtrée de nouveau, précipitée par le sous-acétate plombique et filtrée une troisième fois. Dans la liqueur qui était devenue incolore on a trouvé, outre les sels de l'acide nitrique et de l'acide acétique, de l'urée, mais naturellement point d'acide lactique, qu'il n'a pas trouvé dans l'urine et dont aucun élève au laboratoire de Giessen n'osait constater la présence à cette époque.

La difficulté qui restait à surmonter maintenant était de séparer la matière organique des précipités formés par l'acétate plombique neutre et basique, et M. *Scherer* n'a pas réussi à la vaincre. Il a vu immédiatement que le précipité par l'acétate neutre ne le conduisait à aucun résultat, soit qu'il le décomposât par l'hydrogène sulfuré, soit qu'il eût recours pour cela à du carbonate potassique. Dans le premier cas, il a obtenu dans la liqueur de l'acide chlorhydrique libre qui altérait la matière organique ; quant au second cas, il a ajouté plus de carbonate alcalin qu'il n'était nécessaire, ce qui prédisposait la partie dissoute à s'oxyder aux dépens de l'air.

Le précipité par le sous-acétate plombique a été décomposé dans l'alcool par l'acide chlorhydrique avec le concours de la chaleur ; il s'est formé du chlorure plombique insoluble et une dissolution alcoolique colorée, dont il n'a pas cherché à enlever l'acide chlorhydrique en excès par du carbonate plombique, mais qu'il a évaporée jusqu'à ce qu'il lui soit resté une masse visqueuse noire, qui est devenue pulvérulente au contact de l'eau, avec laquelle on a cherché à enlever l'acide chlorhydrique ; il a trouvé à cette matière pulvérulente et insoluble dans l'eau une ressemblance frappante

avec l'humine. Il a soumis à l'analyse par combustion le produit qu'il a obtenu ; il n'y a aucun doute que les analyses sont exactes, car l'habileté de M. *Scherer* à cet égard est incontestable. Mais il faut savoir ce qu'on analyse pour que l'analyse ait quelque valeur, et pour ma part je ne conçois pas comment on peut ainsi, en vain, perdre son temps et sa peine. Il envisageait les éléments de l'urine comme si facilement altérables qu'ils ne pouvaient supporter l'évaporation dans une dissolution aqueuse, et il a néanmoins évaporé leur dissolution en présence d'acide chlorhydrique libre et a estimé que ce qu'il a obtenu ainsi méritait d'être analysé.

Il a considéré les précipités plombiques comme renfermant la même matière et il l'a désignée par *principe colorant de l'urine*. M. *Scherer* semble ne pas avoir eu la plus légère idée que l'urine avait déjà été analysée avant qu'il s'en chargeât, et qu'on y a trouvé des matières différentes qui peuvent en être extraites, 1° par l'éther ; 2° par l'alcool anhydre ; 3° par l'alcool à 0,833 D, et 4° par l'eau, et que chacune de ces dissolutions dans ces véhicules différents employés successivement, ne renferme pas seulement une, mais plusieurs matières différentes ; ce que l'on peut, du reste, prévoir *à priori*, puisque l'urine entraîne avec elle hors du corps tous les produits de métamorphoses qui ont été formés par les différents organes sous l'influence de la vie et qui ne sont plus nécessaires à l'organisme.

Celui qui veut se rendre compte des matières que renferme l'urine et qui se retrouvent toutes dans les mélanges que nous avons désignés par extraits éthérés, alcooliques et aqueux doit s'y prendre tout autrement.

DÉTERMINATION DE L'AMMONIAQUE DANS L'URINE. — M. *de Vry* (1) a indiqué la méthode suivante pour déterminer la quantité d'ammoniaque contenue dans l'urine. On mélange l'urine, au moment où elle a été évacuée, avec un excès de bicarbonate sodique qui précipite les sels terreux ; on filtre et on ajoute du sulfate magnésique qui précipite du phosphate magnésico-ammonique au moyen duquel on calcule la quantité d'ammoniaque. La méthode est ingénieuse, mais elle présente deux imperfections : en premier lieu l'urine renferme une certaine quantité de magnésie qui n'est point insignifiante et qui se précipite avec le premier précipité à l'état de phosphate magnésico-ammonique. On peut toutefois remédier à cette perte, en recueillant le premier précipité, le soumettant à la distillation sèche et recueillant l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique ; en second lieu il n'est point prouvé que les phosphates contenus dans l'urine s'y trouvent en quantité suffisante pour y former avec l'ammoniaque la combinaison magnésique. Pour y remédier on peut essayer ensuite si le phosphate sodique produit un nouveau précipité dans la liqueur.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 383.

DÉTERMINATION DE L'URÉE DANS L'URINE. — Dans le Rapport précédent, p. 493, j'ai rendu compte de la méthode de M. *Ragsky* et de M. *Heintz* pour déterminer l'urée de l'urine. Cette méthode consistait à convertir l'urée en ammoniaque, en la chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, et à doser l'ammoniaque engendrée.

M. *Scherer*, dans le mémoire cité plus haut, a cherché à montrer l'insuffisance de cette méthode en faisant observer que la matière organique qui est précipitée de l'urine par le sous-acétate plombique produit de l'ammoniaque en présence de l'acide sulfurique.

M. *Heintz* (1) a confirmé, par l'expérience, l'exactitude de cette observation; mais l'erreur que l'on commet en suivant la méthode en question est si faible qu'elle ne dépasse pas les limites ordinaires des erreurs d'observation, lorsqu'on compare la certitude qu'on obtient par cette méthode à celle qui résulterait de l'emploi d'autres moyens. En revanche, il a trouvé que lorsque l'urine renferme de l'albumine, du sang ou de la caséine, ces matières occasionnent une erreur notable dans la détermination de l'urée; mais on peut les précipiter par le chlorure mercurique avec le concours de la chaleur, filtrer, précipiter le mercure en excès par l'hydrogène sulfuré, et faire la détermination de l'ammoniaque après cette opération.

MATIÈRES COLORANTES DE L'URINE. — M. *Heller* (2) a décrit plusieurs matières colorantes de l'urine, qu'il a désignées par *uroxanthine*, *uroglaucine*, *urorhodine* et *uro-érythrine*. Les données qui ont été publiées sont si incertaines et si peu satisfaisantes que je dois me borner à renvoyer au mémoire original.

CRÉATINE DANS L'URINE.— M. *Heintz* (3) a continué ses recherches sur la matière particulière que lui et M. *Pettenkofer* ont trouvée dans l'urine (Rapport 1845, p. 524); il s'est assuré qu'elle n'est point un acide, mais un corps parfaitement neutre et cristallisable, qui jouit de la propriété de former avec le chlorure zincique une combinaison cristallisable, et qui est la même matière découverte par M. *Chevreul* dans la chair de bœuf, et appelée par lui *créatine* (Rapports 1833, p. 391, et 1836, p. 373). M. *Heintz* a fait sur la créatine un travail très étendu, dont j'espère pouvoir rendre compte plus tard avec plus de détails. M. *Heintz* envisage la créatine comme un produit de l'élaboration des muscles dans les corps vivants, même dans l'homme, et qui, n'étant plus nécessaire à l'organisme, est évacué avec l'urine.

OXYDE XANTHIQUE. — M. *Einbrodt* (4) a remarqué que, dans l'analyse

(1) Pogg. Ann., LXVIII, 293.
(2) Pharm. Centr. Blatt. 1846, 597.
(3) Correspondance privée.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 15.

de l'oxyde xanthique par MM. *Wœhler* et *Liebig*, il s'est glissé une erreur notable dans les chiffres, en sorte que, lorsqu'on calcule la composition centésimale en employant les nombres indiqués dans le mémoire (1), l'on trouve que l'oxyde xanthique doit contenir deux fois plus de carbone qu'ils n'en ont signalé, à moins qu'ils n'aient employé à l'analyse par combustion deux fois plus d'oxyde xanthique que le mémoire ne l'indique; il a trouvé en outre que le rapport entre le carbone et le nitrogène, d'après l'expérience, présente une petite différence avec celui qui résulte du calcul.

M. *Unger* (2), qui a considéré lui-même la matière basique qu'il a extraite du guano comme étant identique avec l'oxyde xanthique, a répondu à cette observation en montrant que le nombre qui représente la quantité de matière employée à l'analyse par combustion, 0,2215, contient une erreur de plume ou d'impression ; car, si l'on fait la somme des poids obtenus, l'on trouve que la quantité employée à l'analyse était 0,415, qui s'accorde parfaitement avec le calcul. M. *Unger* a reçu en outre de M. *Wœhler* une petite quantité d'oxyde xanthique, qu'il a employée à déterminer le rapport entre l'acide carbonique et le gaz nitrogène, d'après la méthode de M. *Bunsen*, et le résultat qu'il a obtenu s'accordait parfaitement avec le calcul de MM. *Wœhler* et *Liebig;* ce qui lui a prouvé que la matière à laquelle il avait donné le nom de xanthine n'était pas identique avec l'oxyde xanthique. Il a trouvé en outre que la xanthine est une base organique, sur laquelle nous aurons l'occasion de donner quelques détails plus bas, sous le nom de guanine, à l'article guano.

LA CYSTINE EST UNE BASE ORGANIQUE. — Le corps qui se rencontre si rarement dans des calculs urinaires, la cystine, a été découvert par *Wollaston*, qui l'a appelé cystic oxide; d'après la description qu'il en a donnée, il constitue une base organique qui produit des sels neutres avec les acides. Les recherches de *Wollaston* sont tout à fait suffisantes pour décider la question; mais ces bases n'étaient pas encore connues à l'époque où il découvrit ce corps ; sans cela, il n'aurait pas hésité à le ranger dans cette classe. La dénomination d'*oxyde* indique, en effet, qu'il lui attribuait des propriétés basiques. La composition de ce corps doit être représentée par la formule $\text{NH}^3 + \text{C}^6\text{H}^5\text{S}^2\text{O}^4$. Pour confirmer cette manière de voir, j'ai dissous des cristaux bien déterminés de chlorure cystinammonique dans de l'eau, j'ai ajouté une quantité convenable de chlorure platinique neutre, et abandonné le mélange à l'évaporation spontanée. Le sel double est doué d'une très grande solubilité et se réduit, par la dessiccation, en une masse amorphe d'une belle couleur orange, qui ne présente pas trace de cristal-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XXVI, 343.
(2) Ibid., LVIII, 18.

lisation, et se dissout très bien dans l'eau et dans l'alcool anhydre. Elle est insoluble dans l'éther, mais ce dernier ne précipite pas la dissolution alcoolique.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE LITHIQUE EN ALLOXANE. — Dans les Rapports 1841, p. 278, et 1845, p. 526, j'ai rendu compte d'une méthode employée par M. *Gregory* pour convertir l'acide lithique (acide urique) en alloxane; et dans le Rapport 1846, p. 501, j'ai mentionné les perfectionnements apportés à cette méthode par M. *Schlieper*, qui a fait observer que M. *Gregory* avait prescrit pour cette opération un acide trop faible (1,3 à 1,35 D), tandis que, pour que la préparation réussisse, il faut employer un acide de 1,4 à 1,42 D. M. *Gregory* (1) a reconnu l'exactitude de l'observation de M. *Schlieper*, et attribue à une erreur de rédaction l'inexactitude de la densité qui a été indiquée dans le mémoire, attendu que son procédé lui a fourni beaucoup plus d'alloxane que M. *Schlieper* n'en a obtenu. M. *Gregory* avait obtenu 90 p. 100, et M. *Schlieper* seulement 75 p. 100 d'alloxane hydraté relativement au poids d'acide lithique employé.

M. *Gregory* a fait connaître une nouvelle méthode au moyen de laquelle il retire de 100 p. d'acide lithique 106 à 107 p. d'alloxane. A cet effet, il place dans une capsule de porcelaine plate 2 à 2 1/2 onces d'acide nitrique de 1,412 D, il ajoute de l'acide lithique avec la pointe d'un couteau et agite. Un dégagement de gaz ne tarde pas à se manifester, le liquide s'échauffe et l'acide se dissout. Il ajoute ensuite, comme avant, la même quantité d'acide lithique, agite et répète cette opération en ayant soin de mettre un intervalle convenable entre chaque nouvelle addition, de manière que la capsule se maintienne seulement à une douce chaleur, ce dont il est facile de s'assurer en plaçant la capsule sur la main. Si la température s'élève trop par suite d'une addition trop considérable d'acide lithique, alors le dégagement de gaz devient tumultueux, et l'on n'obtient point d'alloxane après l'opération. Il convient, par conséquent, d'avoir à sa disposition un vase d'eau froide dans lequel on puisse refroidir la capsule dès qu'elle semble s'échauffer trop (l'on aurait dû indiquer la température qui ne doit pas être dépassée, qu'il aurait été facile de déterminer au moyen d'un thermomètre, et dont la connaissance donnerait une grande assurance à l'opérateur). Lorsqu'on a ajouté une certaine quantité d'acide lithique, l'alloxane commence à cristalliser dans la liqueur chaude; malgré cela, il faut continuer à ajouter de l'acide lithique avec la même précaution, jusqu'à ce que la quantité d'alloxane engendrée soit assez considérable pour que la liqueur se prenne en masse par le refroidissement. La liqueur prend une certaine viscosité étant encore chaude, de sorte que le dégagement de

(1) Phil. Mag., XVIII, 550.

gaz offre un aspect particulier vers la fin de l'opération. Ce phénomène se présente lorsqu'à 2 1/2 ou 3 onces, au plus, d'acide nitrique l'on a ajouté 1200 grains d'acide lithique, de façon qu'on peut compter 500 grains d'acide lithique par once d'acide nitrique.

Après avoir exposé la capsule pendant douze heures à un endroit frais, on fait passer toute la masse dans un entonnoir dont le tube est bouché par un tampon d'asbeste; on laisse égoutter l'eau-mère, et l'on en entraîne les dernières portions au moyen d'un peu d'eau à 0°, jusqu'à ce que l'eau qui s'en écoule ait une saveur acide modérée. Cela posé, l'on dissout la masse contenue dans l'entonnoir dans une quantité d'eau à 60°, exactement suffisante pour la dissoudre complétement, et la dissolution dépose, par le refroidissement, une abondance de cristaux d'alloxane hydraté. On mélange l'eau-mère avec l'acide qui s'est égoutté des cristaux et avec l'eau de lavage, et on l'évapore à une température comprise entre 50° et 60°, jusqu'à ce que l'on obtienne des cristaux par le refroidissement. La nouvelle eau-mère ayant été mélangée avec l'eau de lavage à 0° et une plus grande quantité d'eau, de façon à en tripler ou à en quadrupler le volume, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour convertir l'alloxane dissous en alloxantine; et comme la liqueur contient en même temps de l'acide dialurique, on l'expose pendant une couple de jours à l'air, en offrant une grande surface, afin de convertir de nouveau l'acide dialurique en alloxantine, qui se dépose. M. *Schlieper* est entré, dans le mémoire sus-mentionné, dans suffisamment de détails sur la séparation et la purification de l'alloxantine pour qu'il soit superflu de les répéter ici. 3 p. d'alloxantine correspondent à 4 p. d'alloxane hydraté.

Il se forme toujours dans cette opération un peu d'acide parabanique; mais la quantité en est trop peu considérable pour qu'on en tienne compte dans le calcul de la réaction. M. *Gregory* envisage cette méthode comme plus simple et plus avantageuse que celle proposée par M. *Schlieper*, et qui consiste à employer de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique. Par sa méthode, M. *Gregory* a retiré de 2600 gr. d'acide urique séché à 100°, 1950 gr. d'alloxane à la première cristallisation, 550 gr. à la seconde, et enfin 200 gr. d'alloxantine, qui correspondent à 290 gr. d'alloxane hydraté, c'est-à-dire, en somme, environ 107 p. 100 d'alloxane.

Purification de l'acide hippurique. — Il n'est en général pas facile d'obtenir de l'acide hippurique parfaitement incolore. M. *Bensch* (1) a indiqué une méthode aussi simple que facile pour obtenir cet acide à l'état incolore. On ramène de l'urine de cheval, par l'évaporation au bain-marie, à 1/8 de son volume primitif, on précipite le résidu refroidi par l'acide

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 267.

chlorhydrique, on filtre à travers une toile, et l'on exprime fortement le résidu. Après cela, on le dissout dans 10 fois son poids d'eau bouillante; on ajoute un excès de lait de chaux, l'on agite, l'on fait passer la dissolution à travers une toile, et l'on exprime la chaux. Cela posé, on mélange immédiatement la dissolulion avec une dissolution d'alun, de manière à faire disparaître la réaction alcaline; lorsque la liqueur est arrivée par le refroidissement à 40°, on y verse du bicarbonate sodique, tant qu'il s'y forme un précipité; on filtre et l'on exprime comme plus haut, puis on précipite la liqueur claire et refroidie par l'acide chlorhydrique. L'acide précipité ayant été lavé, on le dissout dans de l'eau bouillante, à laquelle on ajoute une once de charbon animal pour une livre d'acide; on fait bouillir, et l'on filtre, à travers du papier, la liqueur bouillante, qui dépose pendant le refroidissement des cristaux incolores d'acide hippurique. La facilité avec laquelle la liqueur passe à travers la toile, et le temps que l'on gagne en exprimant le précipité dans cette dernière, fait que toute l'opération ne dure pas au-delà d'une couple d'heures.

Lait et ses éléments.—Ce que l'on va lire est une petite preuve de la confiance que peut inspirer la physiologie de probabilité. M. *Liebig* explique la coagulation du lait par la présure, à la température convenable, en admettant que la présure fonctionne comme un ferment pour donner naissance à de l'acide lactique, et que le coagulum se précipite en combinaison avec l'acide lactique. M. *Selmi* (1) a soumis cette donnée à un nouvel examen par la voie de l'expérience. Il a pris du lait frais, ayant une réaction alcaline (on sait que le lait de vaches nourries d'herbe fraîche, ou qui sont au pâturage, est alcalin, tandis qu'il a une réaction acide en hiver), l'a chauffé entre 50° et 60° au bain-marie, et y a ajouté une petite quantité d'infusion de présure. Au bout de 10 minutes, le lait était caillé, et le petit-lait qu'on pouvait séparer par le filtre était clair et encore alcalin. Le coagulum lui-même avait une réaction alcaline, et a laissé après la combustion une cendre qui renfermait une trace d'alcali. Il a alors répété l'expérience en ajoutant un peu de soude caustique dans le lait : au bout d'un peu plus d'une demi-heure, le lait s'est aussi caillé.

Après cela il a caillé le lait, soit par l'acide acétique, soit par l'acide oxalique, et a dissous le coagulum, après l'avoir séparé, dans les mêmes acides; il a partagé chacune de ces dissolutions en quatre parties : l'une d'elles a été laissée telle qu'elle était, la seconde a été mélangée avec de l'acide lactique, la troisième avec de l'acide chlorhydrique, la quatrième avec une infusion de présure, et toutes ont été exposées à une température de 50° à 60°. Les dissolutions qui avaient été mélangées avec l'infusion de présure se sont coagulées en produisant un petit-lait clair, et

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 265.

les autres ne se sont pas modifiées. Cette expérience prouve par conséquent que la présure coagule même une dissolution d'acétate et d'oxalate de caséine.

Caséine.—Dans le Rapport précédent, p. 522, j'ai mentionné quelques expériences qui prouvent que le fromage, ou le coagulum de lait, est formé de plus d'un corps protéique. M. *Schlossberger* (1) a communiqué des détails qui expliquent la réaction qui s'opère dans ces expériences.

Il a coagulé du lait par l'acide chlorhydrique et avec le concours de la chaleur, recueilli le coagulum sur une toile, lavé ce dernier avec de l'acide chlorhydrique dilué, l'a exprimé, lavé ensuite avec de l'eau froide, et enfin dissous dans de l'eau pure; au premier moment, il a pris une consistance gélatineuse, mais au bout de quelques jours il s'est dissous entièrement par la digestion et l'influence d'une douce chaleur, et le beurre a gagné la surface, où il a pu être enlevé en partie, et le reste par le filtre. La dissolution claire a été précipitée par le carbonate ammonique (une très petite quantité de réactif suffit, et l'excès redissout le précipité, qui se reforme de nouveau si l'on ajoute de l'acide acétique). Le précipité était blanc, difficile à filtrer et à laver. Après en avoir extrait la graisse et l'avoir séché, il était blanc, diaphane, dur, et finissait à 130° par devenir anhydre. Il ressemblait tout à fait au corps que l'on désigne ordinairement par caséine; il renfermait du soufre, constituait la majeure partie du coagulum, et laissait après la combustion une faible quantité de cendres neutres.

La dissolution qui avait été précipitée par le carbonate ammonique était claire, et a produit en présence d'un excès d'acide chlorhydrique un nouveau précipité blanc, tandis qu'il restait encore en dissolution une petite quantité de matière organique. Le précipité ayant été lavé et traité par l'éther, pour enlever la graisse, n'était pas tout à fait insoluble dans l'alcool bouillant; la partie dissoute pouvait en être précipitée par l'éther, mais elle était très peu considérable. La masse qui avait été traitée par l'alcol est devenue, par la dessiccation, jaunâtre, diaphane, dure et cornée; elle renfermait de l'acide chlorhydrique, mais elle ne noircissait pas l'argent poli sur lequel on la chauffait en présence d'hydrate potassique. Elle donnait, du reste, avec l'acide nitrique la réaction ordinaire des corps protéiques. La fibrine et l'albumine ne se sont pas laissé scinder en ces deux corps.

Il est évident que dans la première des expériences que nous venons de rapporter, l'on a obtenu de la caséine exempte d'acide chlorhydrique, mais qui renfermait peut-être de l'ammoniaque en combinaison chimique, car la caséine en se précipitant entraîne avec elle une portion des bases qu'on emploie; et dans la seconde expérience, on a obtenu une combinaison de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 92.

caséine avec de l'acide chlorhydrique. La circonstance que l'une d'elles renferme du soufre et que l'autre n'en renferme pas, à ce qu'il paraît, semble constituer un caractère distinctif. Mais, pour acquérir une entière certitude qu'elles ne sont pas la même matière, dont une partie est restée en dissolution dans l'eau ou dans l'ammoniaque en excès, lors de la précipitation de la première, il faut faire une contre-épreuve, qui consiste à dissoudre le premier précipité dans du carbonate ammonique, précipiter la dissolution par l'acide chlorhydrique, et s'assurer que ce précipité n'est pas le même corps que l'on a obtenu dans la seconde expérience, ce qui toutefois n'est point impossible.

MÉTAMORPHOSE DE LA CASÉINE. — M. *Liebig* (1) a trouvé que, lorsqu'on mélange du fromage frais, privé autant que possible de graisse et exprimé, avec le double de son poids d'hydrate potassique, en dissolution assez concentrée pour qu'elle cristallise par le refroidissement, qu'on maintient le mélange en fusion jusqu'à ce que, outre l'ammoniaque, il se dégage aussi de l'hydrogène (les données n'indiquent pas clairement si l'on doit continuer à chauffer tant que le mélange dégage de l'hydrogène, ou bien laisser refroidir lorsque l'hydrogène apparaît, ce qui semble avoir été l'intention de l'auteur) qu'on redissout ensuite dans l'eau bouillante, qu'on sursature légèrement l'alcali par de l'acide acétique, et qu'on filtre la liqueur bouillante, on obtient par le refroidissement une masse formée d'aiguilles fines, très peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Par des cristallisations réitérées dans de l'eau contenant un peu de carbonate potassique, qu'on sature ensuite par de l'acide acétique, on obtient ce corps à l'état de pureté, sous la forme d'aiguilles blanches et soyeuses. Ce corps se combine, soit avec les alcalis, soit avec les acides. D'après une analyse, que M. *Liebig* croit devoir être encore confirmée, il est composé de $C^{16} H^{18} N^2 O^5$. L'eau-mère dans laquelle ce corps s'est déposé, fournit par l'évaporation de la leucine cristallisée.

Si, au lieu d'acide acétique, on emploie de l'acide tartrique pour sursaturer la masse fondue avec la potasse, et qu'on distille le tout, on obtient avec l'eau de l'acide valérique dans le récipient. Cet acide est un produit de la décomposition de la leucine; car lorsqu'on fond de la leucine avec de l'hydrate potassique, elle dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène et le résidu renferme du valérate potassique, et si l'on prolonge la fusion on obtient, outre l'acide valérique, de l'acide butyrique.

LIQUEUR DE L'AMNIOS. M. *Mach* (2) a analysé la liqueur de l'amnios (il n'est pas dit de quel animal); il a trouvé qu'elle ne se coagule pas sous l'influence de l'ébullition et qu'elle laisse 11,877 à 14,853 p. 1000 de matières solides, dans lesquelles il n'a pas réussi à découvrir de l'urée.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 127.
(2) Pharm. Centr. Blatt., 1846, p. 573.

Les matières solides étaient formées de :

Matière soluble dans l'éther, graisse. . . .	1,250	0,132
Matière soluble dans l'alcool.	5,251	4,752
Matière soluble dans l'eau.	4,651	4,352
Matière insoluble dans l'eau et soluble dans la potasse.	3,701	2,641
	14,853	11,877

Ces résidus ont laissé après la combustion, le premier 9,333 p. de sels fixes, et le second 9,236; mais ce qu'il y a de plus inconcevable, c'est que le premier de ces résidus après la combustion renfermait 1,722 p. de sulfate calcique et 7,611 p. de sel marin et de carbonate sodique, et le second 1,672 de sulfate calcique et 7,564 de chlorure et carbonate sodique. M. *Mach* n'a donné aucun éclaircissement sur le fait que le sulfate calcique et le carbonate sodique se trouvent ensemble dans la cendre, ni sur les matières qui constituaient les extraits alcoolique et aqueux.

M. *Wœhler* (1) a reçu de la part de M. *Siebold* l'amnios avec ses eaux d'une femme en bonne santé, pour en faire l'analyse. La liqueur s'est coagulée par l'ébullition ; le liquide filtré a été évaporé à siccité et le résidu repris par l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool on a mélangé le résidu avec de l'acide nitrique pur, qui n'a pas tardé à déposer du nitrate d'urée cristallisé, dont, après la décomposition par le carbonate barytique, on a pu extraire de l'urée pure au moyen de l'alcool.

MUCILAGE. — M. *J. Scherer* (2) a examiné le mucilage qui s'était accumulé dans un crypte de la trachée-artère d'un homme ; il a pu s'en procurer une assez grande quantité, qu'il a employée à étudier d'une manière approfondie les caractères du mucilage animal, et il y a apporté, en effet, une grande clarté. Ce crypte renfermait une quantité considérable du mucilage de la trachée-artère, qui s'y était accumulé.

Ce mucilage était un liquide jaune sale, épais, visqueux, gluant et filant, qui ne déposait rien par le repos. A l'aide du microscope on pouvait y découvrir des parties de l'épithélium et des globules de mucilage. Au premier abord il semblait ne pas pouvoir être mélangé avec l'eau, mais à force d'agiter on a réussi à obtenir une dissolution qu'on a pu filtrer. La dissolution claire était un peu visqueuse, ne se coagulait pas sous l'influence de la chaleur ni ne se troublait; mais la chaleur en augmentait la fluidité et facilitait la filtration.

L'alcool, ajouté en quantité suffisante, en a précipité la matière mucilagineuse sous la forme d'un coagulum filandreux, inaltérable dans l'alcool

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 98.
(2) Ibid., LVII, 196.

bouillant et se redissolvant dans l'eau froide et encore mieux dans l'eau chaude.

La dissolution aqueuse de cette matière possède les propriétés suivantes: l'acide acétique la précipite et forme avec elle une combinaison insoluble dans l'eau bouillante et qui ne se redissout pas dans un excès d'acide acétique. Elle est précipitée par l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique ; mais les précipités se redissolvent dans un excès de l'acide froid, et les dissolutions acides qui en résultent ne sont pas précipitées par le cyanure jaune. L'acide chromique ou le bichromate potassique ne la précipitent pas. Elle n'est précipitée ni par l'acide tannique, ni par le chlorure mercurique, faiblement par l'acétate plombique neutre et abondamment par le sous-acétate plombique. L'alun y produit un faible précipité insoluble dans un excès du réactif. (Je ferai observer que les réactions de l'acétate plombique neutre et de l'alun semblent y signaler la présence d'un corps étranger.)

Le mucilage précipité plusieurs fois de suite par l'alcool, privé de la graisse par l'éther, et séché à 100°, a été analysé. Il laissait une cendre alcaline blanche, contenant du carbonate alcalin et une assez forte proportion de phosphate calcique. Le poids de la cendre s'élevait à 1,3 p. 100. Il ne renfermait pas de soufre.

Voici les résultats des analyses élémentaires par la combustion (C = 75,12):

Carbone.	50,36	49,99	50,11
Hydrogène. . . .	6,97	6,93	7,13
Nitrogène. . . .	12,82	12.82	12,27
Oxygène.	29,85	30,26	30,49

Je dois faire observer que, lorsqu'on fait la soustraction de la cendre, qui renferme de l'acide carbonique, il faut déterminer la quantité de cet acide et la défalquer, avant de faire la soustraction, car cet acide carbonique ne se trouve pas dans la matière organique à l'état de combinaison avec la base. On n'a pas eu égard à cette circonstance dans le calcul de l'analyse, dans laquelle il doit par conséquent se trouver une petite erreur. Quand on compare ces analyses avec celles du mucilage de la bile par M. *de Gorup-Besanez*, p. 368, on aperçoit de légères différences bien que la composition soit la même, et nous pouvons ainsi nous convaincre de l'identité du mucilage des différents systèmes de membranes muqueuses. L'on voit en outre, par les caractères chimiques cités plus haut, que le mucilage ne présente pas la moindre analogie avec les matières protéiques.

Ce mucilage renfermait 88,7 p. 100 d'eau et 11,3 p. 100 de matières solides. Ces matières solides ont laissé 7,6 p. 100 de cendre alcaline qui faisait effervescence avec les acides.

CHAIR. — M. *Liebig* (1) a fait sur la chair des recherches qui ont conduit à des résultats extrêmement intéressants. J'ai déjà dit plus haut qu'il y a trouvé de l'acide lactique. Voici le procédé qu'il a employé pour l'extraire : Il délaye de la chair hachée dans de l'eau, et quand elle est bien pénétrée d'eau, il filtre le liquide et exprime le résidu. Il chauffe le liquide de manière à le coaguler, sépare le coagulum par le filtre et mélange la liqueur avec de l'eau de baryte tant qu'il se forme un précipité de phosphates terreux. La liqueur devient alcaline, mais elle ne renferme pas pour cela de la baryte, si l'on n'en a pas ajouté un excès. Le liquide filtré et évaporé convenablement dépose des cristaux de créatine qu'on sépare. L'eau-mère évaporée à consistance de sirop mince dépose à la longue des cristaux aciculaires qui sont très peu solubles dans l'alcool. En continuant l'évaporation, on obtient un sirop épais dans lequel se forment des cristaux déliés divergeant de centres communs, qui se distinguent des précédents par leur solubilité dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther. Ces deux espèces de cristaux sont des sels potassiques de deux acides nitrogénés. Le sirop qui s'écoule des cristaux contient du lactate potassique. On traite ce sirop par l'alcool et l'on mélange la dissolution alcoolique avec une dissolution d'acide oxalique dans l'alcool, tant qu'il se forme un précipité d'oxalate potassique. L'alcali ayant été séparé, on mélange la dissolution avec de l'éther ; et lorsqu'une nouvelle addition d'éther ne la trouble plus, on filtre, on évapore le liquide, on le sature par de la chaux et l'on obtient du lactate calcique, dont on peut extraire l'acide à l'état de pureté par la manière ordinaire. L'emploi de l'éther pour précipiter les matières animales dissoutes dans la dissolution alcoolique de l'acide est un perfectionnement important pour extraire l'acide lactique de la chair. La suite de ces expériences nous apprendra ce que sont ces deux acides nitrogénés.

CRÉATINE ET CRÉATININE. — En employant la chair par centaines de livres dans ses expériences, M. *Liebig* a pu se procurer une quantité suffisante de créatine pour la soumettre à une étude plus approfondie. Il a extrait cette matière de la chair de bœuf, de veau, de mouton, de cochon, de cheval, de lièvre, de poule et de brochet (Comp. Rapport 1845, p. 529). La créatine produit d'assez grands cristaux, brillants et transparents, qui appartiennent au système du prisme oblique symétrique. A 100° ils perdent 12,18 p. 100 ou 2 at. d'eau. La créatine anhydre est composée de $C^8H^{18}N^6O^4$. Elle est un corps neutre, soluble dans les acides et dans les alcalis dilués, et peut en être extraite de nouveau. Les acides et les alcalis concentrés l'altèrent ; les premiers la convertissent en une base organique. Dans cette réaction, la créatine anhydre perd 2 at. d'eau et

(1) L'Institut, n° 683, p. 38.

donne naissance à la nouvelle base, que M. *Liebig* a appelée *créatinine* et qui est composée de $C^8H^{14}N^6O^2$ ($=NH^3+C^8H^8N^4O^2$). Cette base est beaucoup plus soluble dans l'eau que la créatine, et la dissolution a une saveur alcaline comme l'ammoniaque. La créatinine ne peut pas être convertie à son tour en créatine. Elle cristallise en grands cristaux transparents et brillants qui appartiennent au système du prisme oblique symétrique. Le sel platinique présente de grands cristaux jaune d'or.

Sous l'influence de l'ébullition prolongée avec l'hydrate barytique, la créatine éprouve une autre décomposition : il se forme du carbonate barytique, de l'urée qui se dissout, et en outre une autre base organique qui produit avec l'acide sulfurique un sel cristallisant en écailles analogues au chlorate potassique.

M. *Liebig* a obtenu au moyen de 40 poules maigres 24 grammes de créatine, au moyen de 56 livres de chair de bœuf 16 grammes, et au moyen de 100 livres de chair de cheval 36 grammes.

TANNAGE DES PEAUX. — M. *Turnbull* (1) a introduit un perfectionnement important dans le tannage des peaux. La chaux que l'on emploie pour faire tomber les poils s'ingère dans la peau et oppose ensuite un obstacle à la pénétration de l'acide tannique. M. *Turnbull* plonge les peaux pénétrées de chaux dans une dissolution de sucre concentrée, qui dissout la chaux ; on tanne ensuite, à l'abri de l'air, les peaux que l'on retire de la solution de sucre ; et tandis qu'auparavant 100 livres de peaux brutes ne donnaient que 40 à 50 livres au plus de cuir au bout de dix-huit mois, il retire maintenant 60 livres de cuir parfaitement tanné au bout de quatorze jours, en employant une quantité de tan égale au poids des peaux ; anciennement il fallait en employer trois fois autant.

M. *Boudet* (2) croit avoir atteint le même but d'une manière plus avantageuse encore, en plongeant les peaux avec les poils dans une dissolution diluée de soude qui les fait gonfler considérablement. Après cela on les lave, on enlève les poils et on les tanne de la manière ordinaire ; le tannage s'effectue promptement et complètement, et fournit un poids plus considérable de cuir.

Il a montré en outre que pour passer les peaux en mégie ou en blanc il y a un avantage réel à remplacer le mélange ordinaire d'hydrate calcique et d'orpiment par du sulfure sodique, parce que ce n'est pas l'arsenic dans le mélange de chaux, mais le sulfure calcique qui est la matière épilatoire, et que le sulfure sodique épile plus complétement.

GÉLATINE ; MÉTAMORPHOSE PAR L'ACIDE CHROMIQUE.—M. *Schlieper* (3)

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXVII, 494.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 206.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 1.

a fait une recherche très instructive sur la métamorphose qu'éprouve la gélatine sous l'influence de l'acide chromique et de l'ébullition. M. *Persoz* avait trouvé que par cette réaction il se formait de l'acide cyanhydrique, et M. *R.-F. Marchand* qu'il se produisait même de l'essence d'amandes amères. C'est sur l'invitation de M. *Liebig* que M. *Schlieper* a soumis ces données à un nouvel examen. Il a suivi exactement les prescriptions de M. *Marchand*, qui consistent à employer 2 p. de gélatine, 8 p. de bichromate potassique, 15 p. d'acide sulfurique et 50 p. d'eau, et a trouvé qu'on pouvait bien diminuer un peu la proportion de l'acide sulfurique, mais que celles des autres éléments ne devaient pas être changées pour amener à bien l'opération. On fait gonfler d'abord la gélatine dans l'eau, puis on ajoute l'acide sulfurique qui produit assez de chaleur pour dissoudre la gélatine. Après avoir introduit dans la cornue le bichromate bien pulvérisé, on y verse la dissolution de gélatine acide, et l'on distille, muni d'un bon réfrigérant. La distillation est lente et doit être interrompue lorsque la masse dans la cornue écume. Le produit de la distillation est trouble, un peu laiteux, et répand l'odeur de l'acide cyanhydrique. On l'agite avec de l'oxyde mercurique qui s'empare de l'acide cyanhydrique pour former du cyanure mercurique, et on le soumet de nouveau à la distillation sans en séparer l'oxyde, qui produit au commencement un dégagement de gaz acide carbonique en vertu de la décomposition de l'acide formique. Lorsque le produit de la distillation, qui a l'odeur d'un mélange d'essence d'amandes amères et d'acide spireux et une saveur aromatique, ne contient plus de ces huiles, on change le récipient, et ce qui passe ensuite est acide.

Je passe sous silence la partie de ses recherches, très soignées du reste, qui prouve d'une manière incontestable que les acides qui se forment dans cette réaction, et qui passent à la distillation, sont, outre l'acide cyanhydrique, l'acide benzoïque, l'acide valérique et l'acide acétique.

La première fraction du produit de la distillation, qui est aromatique, contient trois matières oléagineuses, qui ne se forment qu'en petite quantité, et qui exigent l'emploi de plusieurs livres de gélatine pour les obtenir en quantité suffisante pour les étudier.

On soumet à plusieurs distillations successives le produit le plus volatil de la distillation, en ayant soin de fractionner chaque distillation. Pour fixer les acides, et en particulier l'acide benzoïque qui passe opiniâtrement à la distillation, l'on effectue la première distillation du produit sur de la magnésie calcinée. Finalement on obtient les huiles sous la forme d'une dissolution aqueuse si concentrée, qu'on peut les en séparer en saturant l'eau par du chlorure calcique ; ensuite on les sèche sur des morceaux de chlorure calcique fondu, et on les soumet à une distillation fractionnée avec un thermomètre qui y plonge. L'huile a commencé à

bouillir à 68° et s'est maintenue ensuite assez longtemps entre 71° et 72°, puis le point d'ébullition s'est élevé rapidement. A 90° on a changé le récipient ; l'on a recueilli séparément ce qui a passé entre 90° et 110°, et qui doit être considéré comme un mélange du produit précédent avec le produit suivant, et ne peut par conséquent pas servir à l'analyse. L'on a ensuite recueilli le produit qui a passé entre 110 et 140° ; vers la fin de l'opération, il est venu en dernier lieu une huile beaucoup moins volatile.

Le premier et le troisième de ces produits ont été soumis à des distillations fractionnées réitérées, jusqu'à ce qu'on ait obtenu finalement des huiles qui bouillissent à une température constante.

Ces deux huiles appartiennent à une nouvelle classe de corps, dont nous ne connaissions qu'un petit nombre d'exemples ; elles sont des combinaisons de nitrogène avec le radical d'un oxyde organique (ou avec le radical et sa copule). Le nitrure benzoïlique et le nitrure picramylique sont de ce nombre ; le premier de ces corps a été découvert par M. *Fehling*, qui lui a donné le nom de benzonitrile, nom d'après lequel M. *Schlieper* a formé ceux qu'il a donnés aux nouveaux composés qu'il a découverts.

Valéronitrile. — Le produit huileux intermédiaire entre les deux autres présente la composition la plus simple ; c'est le nitrure du valéryle, il a été désigné par *valéronitrile.*

Le valéronitrile est une huile volatile, incolore, transparente, très fluide, très mobile et très réfringente. Son odeur ressemble à celle des feuilles de putier, et rappelle à la fois l'essence d'amandes amères et l'acide spireux ; sa saveur est brûlante et aromatique ; sa pesanteur spécifique 0,81 (la température n'est pas indiquée) ; le point d'ébullition 125°. Il est très inflammable et brûle avec une flamme claire et non fuligineuse. Il est très soluble dans l'eau, et se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	71,98	10	72,28
Hydrogène. . .	10,83	18	10,84
Nitrogène. . . .	16,95	2	16,88
	99,76		

$= C^{10}H^{18}N^{2} = \dot{V}lN$.

Les alcalis concentrés le décomposent de la même manière que les amides et les imides. Le radical de l'acide s'oxyde et donne naissance à l'acide aux dépens de 3 at. d'eau, dont l'hydrogène forme de l'ammoniaque avec le nitrogène mis en liberté, et cette ammoniaque s'échappe.

L'acide sulfurique concentré le dissout ; l'eau sépare de cette dissolution de l'acide valérique, et il se forme du sulfate ammonique. L'acide nitri-

que, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, sont sans action sur lui. Sous l'influence du chlore, il dégage de l'acide chlorhydrique.

VALÉRACÉTONITRILE. — Le produit le plus volatil a une composition différente et a été désigné par *valéracétonitrile*.

De même que le précédent, il est incolore, très fluide, très mobile et très réfringent. Son odeur ressemble à celle du précédent, mais elle est plus agréable ; la saveur en est éthérée et brûlante ; la pesanteur spécifique, 0,79 (la température n'est pas indiquée) ; le point d'ébullition est situé entre 68° et 70° ; il est très inflammable et brûle avec une flamme peu lumineuse. Il se dissout assez bien dans l'eau et en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,65	52	60,93
Hydrogène. . .	9,47	96	9,37
Nitrogène. . . .	11,48	8	10,94
Oxygène. . . .	17,40	12	18,76

M. *Schlieper* a trouvé que l'hydrate potassique décompose ce corps en acide valérique, acide acétique et ammoniaque, et en se fondant sur cette décomposition il en représente la composition par la formule $4\mathrm{Vl}\bar{N} + 3\dot{\bar{H}}\,\dddot{A}c$. L'idée d'un acide hydraté, dans une proportion d'atomes du reste peu probable, qui serait combiné avec un autre corps, de telle façon que les atomes d'eau ne pourraient pas être immédiatement remplacés par des bases, est en contradiction flagrante avec l'expérience acquise jusqu'à ce jour en chimie, et doit être rejetée. En revanche, il existe plusieurs exemples d'acides anhydres combinés, soit avec des hydrogènes carbonés, soit avec des chlorures de carbone ou de radicaux composés, etc., etc., qui deviennent parfaitement neutres, et dont l'acide ne peut pas être séparé, à moins qu'une base, en présence de l'eau, ne détruise le corps qui est combiné avec eux. La combinaison en question doit être de cette nature, et elle doit être composée de telle façon que, lorsque le nitrogène se convertit en ammoniaque aux dépens de l'eau, l'oxygène suffise exactement pour donner naissance à un acide qui se combine avec la potasse. On ne réussit pas bien, par la simple distillation, à séparer des corps qui sont d'une volatilité à peu près égale, et il est probable que ce que M. *Schlieper* a analysé renfermait quelque corps étranger à l'état de mélange. Peut-être un corps plus volatil, tel que l'aldéhyde, que l'on n'a pas réussi à séparer, ou bien une portion des produits moins volatils, ou enfin un peu de tous à la fois. Dans cet état de choses, la meilleure analyse n'est jamais qu'une approximation. Si, pour un moment, nous abordions le terrain incertain des théories de probabilités, nous pourrions représenter la composition de cette huile par la formule $(\mathrm{Vl}\bar{N} + \dddot{\mathrm{Vl}}) + (\mathrm{Ac}\bar{N} + \dddot{\mathrm{Ac}})$, qui offre du moins une probabilité et qui serait composée de :

	At.	Centièmes.
Carbone.	28	62,730
Hydrogène.	48	8,933
Nitrogène.	4	10,443
Oxygène.	6	17,894

Quelle valeur cette opinion peut-elle avoir? Je ne chercherai pas à résoudre cette question.

L'acide sulfurique concentré décompose le valéracétonitrile en acide acétique, acide valérique et sulfate ammonique, dont on peut séparer les acides organiques par la distillation, et déterminer ensuite l'ammoniaque quantitativement. Cette décomposition fournit donc un moyen, par la détermination de ces quantités, qui conduirait le plus sûrement à l'appréciation de la composition du valéracétonitrile.

Ce corps n'est attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'ammoniaque. En présence du chlore, il s'échauffe, échange de l'hydrogène contre du chlore, et donne naissance à un nouveau composé cristallisé. La réaction du brome est moins violente et donne lieu à deux corps, dont l'un est liquide et doué d'une odeur qui irrite au plus haut degré le nez et les yeux; l'autre cristallise en aiguilles déliées.

Le moins volatil des corps huileux est incolore, peu fluide, et a une odeur de cannelle; la potasse ni l'acide sulfurique bouillants ne l'attaquent, mais l'acide nitrique l'oxyde. Sous l'influence du chlore et de la lumière solaire, il échange de l'hydrogène et produit un corps solide, insoluble dans l'éther, et qui, par la distillation sur une dissolution d'hydrate potassique, dégage une huile rouge de sang qui passe avec les vapeurs d'eau; les acides séparent ensuite de la potasse une résine dont la précipitation est accompagnée de l'odeur caractéristique de l'acide phanolique (acide carbolique).

Sucre de gélatine (glycine). — L'on sait que le sucre de gélatine est un des nombreux produits de métamorphose que produisent les tissus gélatinifères, aussi bien que la gélatine elle-même, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou de l'hydrate potassique.

Ce produit de métamorphose a attiré l'attention à un plus haut degré depuis la découverte, mentionnée dans le Rapport précédent, p. 519, que l'acide chlorhydrique, avec le concours de l'ébullition, convertit l'acide hippurique en acide benzoïque et sucre de gélatine. Les analyses de ce dernier par M. *Boussingault* et par M. *Mulder*, ayant conduit à des résultats différents, ont été reprises par plusieurs chimistes, et entre autres par MM. *Mulder* (1), *Laurent* (2) et *Horsford* (3), qui ont obtenu des résultats identiques.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxviii, 294.
(2) Ibid., p. 468.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., lx, 14.

Le sucre de gélatine cristallisé est composé de :

	At.	Centièmes.
Carbone.	8	32,036
Hydrogène.	20	6,653
Nitrogène.	4	18,665
Oxygène..	8	42,646

Mais, sous cette forme, il renferme encore de l'eau. Pour en déterminer la quantité, M. *Mulder* a dissous, jusqu'à saturation, de l'oxyde cuivrique dans une dissolution de gélatine; il a évaporé jusqu'à la cristallisation, séché les cristaux à 140°, les a analysés et les a trouvés composés de $2\dot{C}u + C^8H^{16}N^4O^6$. Cette expérience prouve, par conséquent, que le sucre de gélatine cristallisé contient 2 at. d'eau, et qu'il doit être représenté par la formule $2\dot{H} + C^8H^{16}N^4O^6$.

La propriété que possède le sucre de gélatine de se combiner avec des acides, aussi bien qu'avec des bases et des sels, a empêché de discerner à quelle classe de corps il appartient le plus essentiellement. Les combinaisons avec les bases signalaient des propriétés acides, et la combinaison que l'on connaît avec l'oxyde nitrique et l'oxyde plombique donnait lieu de croire que le composé de sucre de gélatine et d'acide nitrique était un acide double ; mais M. *Horsford*, qui, sous la direction de M. *Liebig*, a fait, sur le sucre de gélatine, des recherches plus approfondies qu'aucun autre chimiste ne l'avait fait avant lui, a eu l'idée de l'envisager comme une base organique, et les expériences ont pleinement confirmé cette manière de voir. Les deux atomes d'eau ou d'oxyde cuivrique avec lesquels il peut se combiner l'ont conduit à considérer le sucre de gélatine comme étant composé de $\dot{H} + C^4H^8N^2O^3$. Mais, en passant en revue les sels qu'il forme, il se trouve que ceux qui devraient correspondre aux sels neutres, d'après cette formule, sont très acides, et qu'on les obtient rarement combinés avec la quantité d'acide correspondant au sel neutre, mais qu'ils forment, au contraire, des sels qui contiennent évidemment un excès d'acide, et que M. *Horsford* a été obligé d'envisager comme des sels basiques ; il résulte de cela que les sels neutres ou bien n'ont pas été préparés, ou bien qu'ils ont été considérés comme des sels au maximum de basicité. Il paraît, par conséquent, que M. *Horsford* a supposé, dans ses calculs, un poids atomique deux fois plus faible qu'il ne l'est en réalité.

M. *Horsford* a donné au sucre de gélatine, envisagé comme base, le nom de *glycocolle*. Ce nom n'est pas euphonique et a en outre le défaut de n'être pas en harmonie avec la nomenclature employée pour les autres bases organiques. Il est composé de γλυκύς, doux, et κόλλα, colle. Comme cette base organique est la seule qui ait une saveur douce, on peut la désigner plus brièvement par *glycine*, dénomination que j'adopterai dans la

suite (on pourrait bien objecter que, dans la nomenclature française, *glucine* est le nom de l'oxyde du *glucinium ;* mais ce nom n'est pas employé dans la nomenclature germanique (beryllerde, beryllium), à laquelle la nomenclature suédoise appartient ; le nom français donné à l'oxyde du beryllium repose, du reste, sur un défaut de nomenclature, attendu que le nom d'aucun autre oxyde de radical simple n'a été établi sur la saveur des sels qu'il forme, que les sels d'yttria et d'oxyde céreux sont tout aussi doux que les sels du beryllium, et que ceux-là sont encore moins doux que les sels plombiques).

Pendant toutes ses recherches, M. *Horsford* a soupçonné, et avec raison, que l'ammoniaque est l'élément basique de la glycine ; mais il n'a pas pu poursuivre cette idée, car c'est justement dans le laboratoire de Giessen qu'elle a rencontré les adversaires les plus sérieux.

D'après ce que nous venons de dire, la formule de la glycine anhydre est $\text{NH}^3 + \text{C}^8\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^6 = gl\,\text{Ak}$.

M. *Horsford* prépare le sucre de gélatine de préférence au moyen d'acide hippurique, qu'il fait bouillir convenablement dans l'acide chlorhydrique concentré. En mélangeant ensuite la liqueur avec de l'eau, l'acide benzoïque se sépare sous la forme d'une huile qui se prend en masse cristalline par le refroidissement, et la dissolution ayant été décantée, dépose, pendant le refroidissement, du chlorure glycinammonique acide, à l'état cristallisé. On évapore pour chasser la majeure partie de l'acide, on redissout ensuite dans très peu d'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on en précipite la glycine par l'alcool ; il ne reste plus qu'à enlever le sel ammoniac par des lavages avec de l'alcool. L'acide hippurique ne renferme pas de glycine ; cette dernière est engendrée pendant l'ébullition. L'analyse de l'hippurate éthylique par M. *Stenhouse* (Rapport 1840, p. 269) nous a appris que l'acide anhydre est composé de $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^5$. Si de cette formule on retranche 1 at. d'acide benzoïque, il reste $\text{C}^4\text{H}^6\text{N}^2\text{O}^2$, qui représente la composition de la fumaramide $= \text{NH}^2 + \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2$. M. *Horsford* considère l'acide hippurique comme étant composé inversement de 1 at. d'acide fumarique et de 1 at. de benzamide. L'une des alternatives vaut autant que l'autre ; toutefois les propriétés de l'acide hippurique semblent signaler plutôt un acide benzoïque copulé qu'un acide fumarique copulé.

Il faut 2 at. d'acide hippurique pour donner naissance à 1 at de glycine. 2 at. d'acide benzoïque sont mis en liberté, et, au lieu de 2 at. de chlorure ammonique et de 2 at. d'acide fumarique qui devraient être engendrés si la copule était de la fumaramide, les éléments de 2 at. de copule se combinent avec 2 at. d'eau (l'eau de combinaison des acides) pour former 1 at. de glycine qui produit avec l'acide chlorhydrique en excès du chlorure glycinammonique acide. Ces considérations semblent mettre hors

de doute que la copule dans l'acide hippurique n'est ni la fumaramide ni la benzamide.

Les *sels de glycine* sont cristallisables, et ont une tendance très prononcée à se combiner avec un excès d'acide.

Chlorure glycinammonique. Le *sel neutre*, $gl\ \mathrm{Am}\ \overline{\mathrm{Cl}}$, s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de glycine, et faisant cristalliser par l'évaporation spontanée. Il cristallise en prismes à 4 pans, terminés par deux faces, et inaltérables à l'air. Il a une saveur à la fois douce-aigrelette et astringente, qui ressemble tout à fait à celle de l'alun. Il est peu soluble dans l'alcool concentré, un peu mieux dans l'alcool hydraté, et est précipité de ces dissolutions par l'éther.

M. *Horsford* a observé que le sel qui se dépose d'une dissolution à laquelle on a ajouté de l'alcool jusqu'à ce qu'il s'y forme un précipité, renferme 1 at. d'eau de cristallisation, tandis que celui qui cristallise pendant l'évaporation spontanée en renferme 2 atomes.

Le *sel acide*, $gl\ \mathrm{Am}\ \overline{\mathrm{Cl}} + \overline{\mathrm{H}}\ \overline{\mathrm{Cl}} + 2\dot{\mathrm{H}}$, se dépose à l'état cristallisé d'une dissolution saturée du précédent dans l'acide chlorhydrique chaud. On l'obtient aussi par l'évaporation de la dissolution dans laquelle l'acide hippurique a été décomposé. Il cristallise en longs prismes plats et brillants qu'on lave avec de l'alcool, et qu'il faut conserver dans un flacon sec, parce qu'ils tombent en déliquescence à l'air.

M. *Horsford* a mentionné en outre un autre sel qui renferme moins d'acide chlorhydrique, qui serait composé de $3\,gl\ \mathrm{Am}\ \overline{\mathrm{Cl}} + \overline{\mathrm{H}}\ \overline{\mathrm{Cl}}$, et qui se forme en faisant passer du gaz acide chlorhydrique sur de la glycine exposée à une température de 150 à 170°; dans cette opération il se dégage un peu d'eau, et la masse prend une couleur verdâtre. Le même sel paraît se déposer aussi dans une dissolution qui n'est pas assez acide pour produire le sel sursaturé d'acide. Dans le premier cas, il renfermerait 2 at. d'eau et dans le second 4 atomes. Il est assez probable que ces derniers ne sont que des mélanges.

Par l'évaporation d'une dissolution de glycine qu'il avait saturée par du gaz acide chlorhydrique, il a obtenu des cristaux prismatiques déliés, déliquescents à l'air et très solubles dans l'alcool, qu'il a considérés comme une combinaison de chlorure éthylique avec du chlorure glycinammonique.

Chlorure platinico-glycinammonique. M. *Horsford* paraît ne pas avoir saisi la différence qui existe entre ce sel et le chlorure platinique glycinammoniacal. Il a mélangé une dissolution de glycine avec du chlorure platinique contenant un excès d'acide, y a versé ensuite de l'alcool anhydre jusqu'à ce que la liqueur se troublât, et l'a abandonnée à elle-même. Elle a déposé de petits cristaux réguliers rouge cerise, qu'il a cependant envisagés avec raison comme étant le second de ces sels. Après

la décantation de l'eau-mère et l'évaporation dans l'exsiccateur, il a obtenu des groupes de cristaux prismatiques qui, exposés à l'air, pâlissaient à la surface. Le sel rouge a laissé, après la combustion, 33,03 p. 100 de platine.

Comme ces données ne présentaient aucune notion certaine sur la nature de ce sel, j'ai fait quelques expériences pour m'assurer de la manière dont le chlorure platinique réagit dans ces deux cas.

Une dissolution de chlorure glycinammonique qui avait été mélangée avec du chlorure platinique neutre, a déposé, par l'évaporation, des cristaux qui étaient visiblement du chlorure glycinammonique, mais qui étaient colorés en jaune par un sel platinique plus soluble. Ayant desséché toute la masse à 80°, le résidu a été repris par l'alcool anhydre qui a laissé le chlorure glycinammonique incolore. En mélangeant la dissolution avec de l'éther ordinaire (hydraté), par petites portions à la fois, il s'y est formé d'abord un précipité blanc pulvérulent de chlorure glycinammonique, et ensuite de petites gouttes jaunes. Aussitôt que ces dernières ont apparu, on a filtré la dissolution, et on l'a mélangée avec de l'éther jusqu'à ce qu'elle fût décolorée. L'éther en a précipité le sel double sous la forme d'un sirop épais et jaune foncé, qui, après la décantation de la liqueur et l'exposition à l'air, n'a pas tardé à être tout pénétré de groupes d'aiguilles concentriques jaunes, semblables à la wawellite. Ce sel est le chlorure platinico-glycinammonique, qui est très soluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre. Il renferme de l'eau combinée, et se prête sous ce rapport moins bien à la détermination du poids atomique.

Dans une autre expérience, j'ai évaporé le mélange d'une dissolution de glycine avec du chlorure platinique neutre, et j'ai ajouté ensuite de l'alcool; mais je n'ai point obtenu les cristaux rouges de M. *Horsford;* il s'est déposé quelques cristaux aciculaires confus et noirs, que j'ai considérés comme un produit de décomposition; ils se redissolvaient de nouveau en communiquant une couleur jaune à la dissolution. J'ai alors évaporé le tout à une douce chaleur, et j'ai obtenu une masse jaune, molle et extractiforme, qui n'offrait pas trace de cristaux. Après l'avoir complétement desséchée à 80°, je l'ai arrosée avec de l'alcool anhydre, qui en a extrait peu à peu le chlorure platinique en excès, et qui a laissé une masse noire que j'ai lavée avec de l'alcool et séchée; elle se conservait à l'air sans altération, produisait, par la pulvérisation dans le mortier, une poudre d'un beau rouge foncé, très soluble dans l'eau, et donnant une dissolution jaune qui se réduisait par la dessiccation en une masse jaune qui redevenait noire au contact de l'alcool anhydre, qui lui enlevait l'eau combinée. Cette combinaison est le *chlorure platinique glycinammoniacal*, Pt Ɇl + *gl* Ak, qui renferme en théorie 31,47 p. 100 de platine. Il paraîtrait, d'après cela, que les cristaux rouges qu'a obtenus M. *Horsford* devaient être cette combinaison.

Sulfate glycinammonique. M. *Horsford* n'a pas préparé le sel neutre avec l'acide sulfurique. Le *bi-sel*, qu'il a considéré comme le sel neutre, n'a pu être obtenu qu'une seule fois. Il s'est déposé en prismes courts, de la forme du sulfate cuivrique, dans une dissolution de glycine qu'on avait fait bouillir avec de l'acide en excès.

Il a obtenu constamment un autre sel acide, $3\,gl\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$, contenant des proportions d'eau variables.

Lorsque, dans une dissolution de glycine dans de l'alcool dilué, on verse un excès d'acide sulfurique, elle dépose pendant 24 heures des prismes droits dont la forme reste la même, quel que soit l'excès d'acide ajouté. Ce sel a une saveur acide ; il est inaltérable à l'air, et est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	22,58	28	22,29
Hydrogène. . .	5,62	68	5,26
Nitrogène. . . .	13,31	12	13,00
Oxygène. . . .	34,03	28	34,69
Acide sulfurique. .	24,46	4	24,76

$= 3\,gl\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S} + 6\dot{H}$.

Il a obtenu en outre le même sel avec plusieurs autres proportions d'eau, qui paraissent très incertaines et qui n'ont pas été déterminées exactement.

Tous ces sels acides qui avaient cristallisé dans des dissolutions contenant un plus ou moins grand excès d'acide ont néanmoins été considérés par M. *Horsford* comme des sels basiques, et pour cette raison il n'a jamais eu l'idée d'essayer de préparer le sel neutre en saturant l'acide en excès par de la glycine.

Un autre sel avec excès d'acide a été préparé de la même manière que celui dont nous avons reproduit l'analyse ; seulement, au lieu de l'obtenir dans une dissolution d'alcool dilué, on l'a obtenu dans une dissolution d'alcool dilué chaud, et l'on ne comprend pas pourquoi il ne serait pas exactement le même sel.

Après le refroidissement de la dissolution dans l'alcool dilué, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique et on l'abandonne à elle-même pendant quarante-huit heures ; le sel se dépose en longs prismes minces terminés par une seule surface. Quelquefois on l'obtient aussi en tables minces et brillantes. Il a une saveur acide, rougit le papier de tournesol, ne s'altère pas à l'air et ne perd pas de son poids à 100°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool dilué et chaud, mais il ne se dissout pas dans l'alcool anhydre ni dans l'éther. D'après l'analyse il paraît être le bisulfate glycinammonique sans eau de cristallisation, $= gl\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$; mais les analyses ont donné constamment 5,42 à 5,72 p. 100 d'hydrogène, bien

que la formule n'en suppose que 3,764 p. 100, et que l'on ne puisse pas se rendre compte de cet excès.

Lorsqu'on évapore à consistance sirupeuse une dissolution de glycine mélangée avec de l'acide sulfurique, qu'on rajoute de l'eau, qu'on évapore et que l'on répète cette opération plusieurs fois de suite, il arrive un moment où toute la masse se prend en beaux cristaux. Ces cristaux ont été lavés avec de l'alcool; en présence de la potasse ils dégageaient de l'ammoniaque ; d'après l'analyse ils paraissent être un sel double formé de 2 at. de sulfate ammonique neutre et de bisulfate glycinammonique avec de l'eau de cristallisation $= 2\dot{A}m\,\dddot{S} + gl\,\dot{A}m\,\dddot{S}^2 + 3\bar{H}$.

On a obtenu des cristaux semblables par la décomposition d'un bisulfate de glycine ; mais ils renfermaient probablement, à l'état de mélange, du sel non décomposé, car l'analyse ne se prêtait pas au calcul.

La glycine forme avec le bisulfate potassique un sel double, qui, à l'aide d'une petite addition d'alcool, cristallise en prismes, composés de $\dot{K}\,\dddot{S} + gl\,\dot{A}m\,\dddot{S}$.

Il prétend avoir préparé un sel formé d'acide sulfovinique et de glycine, qu'il n'a, du reste, pas décrit ; mais ce qui prouve à quel point il connaissait peu la matière sur laquelle il opérait, c'est que pour l'analyser il a employé du chlorure barytique qui a produit un précipité de sulfate barytique ; or si la combinaison qu'il examinait avait été réellement ce qu'il supposait, il n'aurait pas dû obtenir de précipité.

Avec le bichromate potassique il se forme aussi des cristaux d'un sel double qui ne tarde pas à déposer du charbon (qui était probablement une combinaison humique).

M. *Horsford* a préparé en outre des sels acides, 1° avec l'*acide oxalique*, en présence d'un peu d'alcool on obtient des cristaux plus beaux que ceux d'aucun autre sel de glycine ; 2° avec l'*acide acétique* la cristallisation s'opère aussi à l'aide de l'alcool (dans l'analyse de ce sel il n'a calculé que 1 équiv. de nitrogène sur 8 at. de carbone); 3° avec l'*acide tartrique* l'alcool le précipite en gouttes oléagineuses, qui se réduisent par la dessiccation en masse gommeuse ; 4° avec l'*acide palmitique* on obtient un sel cristallisé en lames qui ont l'éclat de la soie.

On n'a pas pu obtenir une combinaison de glycine avec l'*acide benzoïque*. Avec le *bi-urate ammonique*, qu'on dissout dans une dissolution chaude de glycine, cette dernière produit par le refroidissement un sel double qui cristallise en aiguilles diaphanes.

La glycine se combine facilement aussi avec les sels et forme des combinaisons cristallisables surtout en présence d'une petite quantité d'alcool. Elles renferment presque toutes 2 at. de sel sur 1 at. de glycine.

La combinaison avec le *chlorure potassique* cristallise en aiguilles déliées; la combinaison avec le *chlorure sodique* étant très soluble

dans l'alcool cristallise plus difficilement ; avec le ***chlorure barytique*** elle présente de beaux prismes composés de 2Ba Gl + *gl* Ak + $2\dot{H}$; avec le ***nitrate argentique*** elle offre des cristaux réguliers formés de $2\dot{A}g$ $\dddot{N}$ + *gl* Ak. M. ***Horsford*** a supposé dans le calcul que la glycine contenait 1 équiv. d'hydrogène de moins qu'elle ne contient réellement, de sorte que l'analyse ne s'accordait pas avec le calcul à l'égard de l'hydrogène ; ce qui prouve que le résultat de l'expérience était exact. Il a préparé en outre des combinaisons de glycine avec le ***nitrate potassique***, le ***nitrate barytique***, le ***chlorure stannique***, le ***nitrate zincique*** et le ***nitrate cuivrique***.

La glycine se combine aussi avec les bases :

Avec la ***potasse*** elle cristallise en aiguilles longues et minces, qu'on peut laver avec de l'alcool mais qui sont déliquescentes à l'air. La combinaison avec la ***baryte*** est aussi cristallisable. L'***oxyde plombique*** qu'on dissout dans une dissolution de glycine bouillante produit une combinaison, qui, en présence d'une quantité d'alcool suffisante pour faire naître un trouble dans la dissolution, se dépose en prismes qui ressemblent au cyanure mercurique ; en calculant son analyse d'un point de vue plus exact qu'il ne l'a fait, on peut la représenter par la formule $\dot{P}b$ *gl* Ak + $\dot{P}b\,\dot{H}^2$. Avec l'***oxyde cuivrique*** elle produit de belles aiguilles bleues et avec l'***oxyde argentique*** des prismes analogues à ceux de la combinaison plombique.

Le chlore n'attaque la glycine que faiblement ; la base est neutralisée par de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'ammonium ; une petite portion de la glycine se convertit en un acide, qui après la saturation par l'ammoniaque précipite les sels calciques et barytiques. Le sel barytique a été analysé et a conduit à la formule $\dot{B}a + C^3H^6O^6$; mais l'analyse a donné, à l'égard de cette formule, trop peu d'hydrogène et trop peu de carbone, de sorte que cette formule n'est probablement pas exacte. Avec l'acide nitrique et le chlorate potassique on obtient, à ce qu'il paraît, une plus grande quantité de cet acide.

Quand on chauffe la glycine avec de l'hydrate potassique, elle prend une magnifique couleur rouge. Pendant l'évaporation de la masse à siccité elle dégage de l'ammoniaque et contient ensuite du cyanure et de l'oxalate potassique.

L'on a aussi essayé de la décomposer par un polysulfure ammonique, mais on n'a pas obtenu de produit bien déterminé.

Les bases organiques du règne animal constituent une classe particulière de bases, dont l'oxyde urénique ammoniacal (urée) est le prototype. Elles se distinguent par la propriété de se combiner avec des bases et avec des sels et même avec des sels à base alcaline.

TISSU ÉLASTIQUE. — L'on sait que le corps des animaux contient un

tissu élastique particulier, qui constitue la membrane fibreuse médiale des artères et entre autres le *ligamentum nuchæ* de certains animaux. Ce tissu a fait l'objet d'une recherche par M. *Tilanus* (1). Il a constaté que ce tissu ne produit point de gélatine sous l'influence de l'ébullition, ainsi que MM. *Eulenberg* et *G. Vogel* l'avaient prétendu contradictoirement avec mes données ; et il a confirmé, du reste, toutes les données que j'ai publiées sur les propriétés chimiques de cette matière.

Il a employé dans ses expériences principalement le *ligamentum nuchæ*, dépouillé au préalable avec grand soin de cellulose. Après l'avoir fait bouillir dans de l'eau et l'avoir traité successivement par l'alcool et l'éther pour en extraire les matières solubles dans ces véhicules, il l'a séché à 130°. Par la combustion il a laissé 0,43 p. 100 de cendres qui ont été défalquées dans le calcul de l'analyse.

Voici les résultats de l'analyse (C = 76,437) :

Carbone.	54,39	54,81
Hydrogène.	7,28	7,24
Nitrogène.	17,30	17,30
Soufre.	0,31	0,36
Oxygène.	20,72	20,29

On n'a pas mentionné si le soufre avait été oxydé par voie sèche ou par voie humide.

On a fait digérer le même tissu pendant quelques jours dans une dissolution de potasse dans 10 p. d'eau pour séparer le soufre, qui se laisse enlever de cette manière, puis on l'a traité successivement par l'acide acétique pour enlever la potasse, et par l'alcool et l'éther pour en éloigner la graisse, et enfin, après l'avoir séché à 130°, on l'a analysé (C=76,437) :

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone. .	55,19	55,55	55,65	52	55,88
Hydrogène .	7,05	7,17	7,41	80	7,02
Nitrogène. .	17,43	17,30	17,74	14	17,42
Oxygène. .	20,33	19,98	19,20	14	19,68

Ce corps, réduit en poudre fine à l'aide de la lime et mis en suspension dans l'eau, a été traité par le chlore, jusqu'à ce que l'eau, après quelque temps de repos, conservât l'odeur du chlore ; cela posé, il a été lavé avec de l'eau, puis avec de l'alcool et de l'éther ; séché à 100°, ce nouveau corps chloré a été analysé :

(1) Scheik. Onderzœk., III, 318.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	51,56	52	52,48
Hydrogène. . .	6,64	80	6,62
Nitrogène. . .	15,94	14	16,67
Chlore. . . .	5,94	2	5,85
Oxygène. . .	19,93	14	18,43

Dans ce cas-ci le chlore est entré en combinaison sans déplacer de l'hydrogène ; circonstance qui mérite l'attention si l'observation est exacte. La composition de ce corps et la propriété du tissu élastique de se dissoudre dans les acides et de fournir une dissolution qui n'est précipitée ni par les alcalis ni par le cyanure jaune prouvent d'une manière suffisante que ce tissu, contrairement à l'opinion de M. *J. Scherer*, n'est point une matière protéique.

M. *Tilanus* a trouvé qu'à l'aide de la chaleur il se dissout dans l'hydrate potassique, que l'acide acétique en précipite une partie de cette dissolution, et que le précipité doit être lavé avec de l'alcool, parce qu'il se dissout dans l'eau pendant les lavages. Ce précipité ne partage pas non plus les propriétés de la protéine ; il se dissout dans les acides, et n'en est précipité ni par la potasse ni par le cyanure jaune. La dissolution, qui a été précipitée par l'acide acétique et ensuite filtrée, est précipitée par l'infusion de noix de galles et par l'alcool, mais elle ne l'est pas par le cyanure ferroso-potassique.

CORNE. — M. *Tilanus* (1) a, en outre, examiné la corne sous la direction de M. *Mulder*, afin de s'assurer si le tissu qu'elle renferme est le même que celui des ongles, de l'épiderme, des cheveux et de la baleine, conformément à l'opinion de plusieurs chimistes.

Une corne incolore de vache, dont on avait raclé la surface extérieure, a été limée en poudre fine ; cette dernière a été lavée avec un peu d'eau (en la laissant dans l'eau pendant vingt-quatre heures, elle a dégagé de l'hydrogène sulfuré), puis avec de l'alcool et de l'éther pour en extraire la graisse, séchée à 130° et analysée par la combustion. Déduction faite de la cendre, 0,43 p. 100, on l'a trouvée composée, d'après cinq analyses, dont je ne citerai que les deux qui ont fourni le plus et le moins de carbone, de (C=76,437) :

Carbone.	50,80	50,94
Hydrogène.	6,77	6,66
Nitrogène.	16,30	16,30
Soufre	2,65	2,65
Oxygène.	23,48	23,48

(1) Scheik. Onderzœk., III, 292.

Le soufre a été déterminé par l'oxydation au moyen de l'acide nitrique et la précipitation par le chlorure barytique. Dans la liqueur qui s'est écoulée du précipité de sulfate barytique, et dont on avait précipité la baryte par l'acide sulfurique, on n'a pas pu découvrir de l'acide phosphorique, en la mélangeant avec un sel ferrique, selon la méthode ordinaire et précipitant par l'ammoniaque.

Ces résultats l'ont conduit par le calcul à la formule $C^{80}H^{128}N^{22}S^{2}O^{28}$, qu'on peut grouper au moyen de la formule $2\,(C^{40}H^{62}N^{10}SO^{14}) + NH^{2}$, qui représente une combinaison de 2 at. de bioxyprotéine sulfurée avec 1 at. d'amidogène, et qui s'accorde assez exactement avec le résultat de l'analyse.

On a exposé de la corne pendant quelques jours à l'action de l'acide chlorhydrique dilué. Après cela, on a versé dans la liqueur quelques gouttes de chlorure barytique, qui ont produit un faible précipité de sulfate barytique correspondant à 0,03 p. 100 de soufre, qu'on a cru pouvoir négliger.

Quant à la manière d'être de la corne à l'égard des réactifs chimiques, M. *Tilanus* a confirmé les données que j'ai publiées d'après mes propres expériences dans mon Traité de chimie.

Il a fait macérer pendant 24 heures, à la température ordinaire, une assez grande quantité de corne dans une dissolution d'hydrate potassique dans 30 parties d'eau. Une grande partie s'y est dissoute. La portion non dissoute a été arrosée avec une nouvelle dissolution, qu'on a décantée au bout de 24 heures, rajoutée à la première dissolution et filtrée. L'acide acétique, ajouté en quantité pas tout à fait suffisante pour neutraliser la potasse entièrement, a produit dans la liqueur un faible précipité qu'on n'a pas pu séparer par le filtre; on a décanté la liqueur trouble du précipité, on a exprimé ce dernier, et on l'a lavé avec de l'alcool et de l'éther. Il possédait toutes les propriétés de la protéine, mais la quantité n'en était pas assez considérable pour pouvoir en faire une analyse.

La liqueur trouble décantée a été mélangée avec de l'acide acétique tant que ce dernier y faisait naître un précipité, qu'on a pu recueillir sur un filtre.

Ce précipité a été lavé avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage cessât d'être acide. A partir de ce moment, il se dissolvait dans l'eau pure, et l'eau de lavage, en tombant dans la liqueur acide qui s'était égouttée précédemment, la troublait. Le résidu dans le filtre a été exprimé, traité par l'alcool et l'éther, séché à 130° et analysé. Il laissait 0,059 p. 100 de cendre. On l'a trouvé composé de (C = 76,437) :

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone. .	52,90	53,15	53,05	40	53,36
Hydrogène.	6,72	6,67	6,67	62	6,75
Nitrogène. .	15,97	16,53	—	10	15,45
Oxygène. .	24,41	23,65	—	14	24,44

Ce corps était par conséquent de la bioxyprotéine, ainsi que MM. *van Laer* et *van Kerckhoff* l'avaient signalé, et toutes ces analyses s'accordent parfaitement avec celle qu'a faite M. *Scherer* de la même matière.

Nous avons vu, à la page 340, que lorsqu'on calcule la composition de la protéine en employant les poids atomiques corrigés, elle ne renferme que 60 atomes d'hydrogène; cette observation s'applique également à ces dernières analyses.

La bioxyprotéine, d'après les expériences de M. *Tilanus*, jouit des propriétés suivantes : elle est un peu soluble dans l'eau froide, et un peu mieux dans l'eau chaude; mais elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide acétique dilué la dissout à l'aide de la chaleur, et elle n'en est pas précipitée par une nouvelle addition d'acide acétique. Lorsqu'on mélange la dissolution avec de la potasse caustique, par petites portions à la fois, elle en est précipitée sans altération. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et produit une dissolution jaune que l'eau précipite. L'acide sulfurique dilué la dissout avec le concours de la chaleur; l'acide nitrique fort la dissout aussi, et elle en est précipitée par l'eau.

La dissolution dans l'acide acétique dilué donne les réactions suivantes: avec l'*hydrate potassique*, un précipité blanc, soluble dans un excès de potasse; avec l'*ammoniaque*, même réaction; avec l'*acide sulfurique*, un précipité blanc, qui se dissout lentement à l'aide de la chaleur, et qui se précipite de nouveau par le refroidissement; avec l'*acide chlorhydrique*, à peu près la même réaction; avec le *cyanure ferroso-potassique*, un précipité jaune pâle; avec le *cyanure ferrico-potassique*, le précipité est plus abondant; avec le *bichromate potassique*, un précipité jaune; avec l'*acétate plombique neutre*, un précipité blanc; avec le *sulfate ferreux*, un précipité brun; avec le *sulfate cuivrique*, un précipité vert; avec le *nitrate mercureux* et le *chlorure mercurique*, un précipité blanc, et avec le *chlorure platinique*, un précipité jaune. L'*acide tannique* la précipite aussi.

Une autre portion considérable de limaille de corne a été exposée à une ébullition de 10 heures dans du vinaigre de bois concentré. Le résidu, insoluble et gélatineux, a été recueilli sur une toile, et la liqueur a été ensuite filtrée à travers du papier.

La liqueur filtrée et mélangée avec de l'ammoniaque, toutefois de manière à ne pas la saturer complétement, a produit un précipité abondant, qu'on a recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne fût plus acide, et enfin traité par l'alcool et l'éther. Après la dessiccation, il était blanc de neige, et ne renfermait que 1 1/2 millième de cendre et 0,63 p. 100 de soufre, qu'on a déterminé par la voie humide.

D'après l'analyse, il était composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . . .	51,36	51,25	40	51,45
Hydrogène. .	6,59	6,46	64	6,72
Nitrogène. .	51,66	15,53	10	14,92
Soufre. . .	0,63	—	—	—
Oxygène. .	25,76	—	16	26,93

M. *Tilanus* compare la composition de ce corps à celle de la tri-oxyprotéine, dont il serait un hydrate; mais il fait observer qu'il en diffère par les propriétés, car il est insoluble dans l'eau, tandis que la tri-oxyprotéine s'y dissout.

La dissolution de ce corps dans l'acide acétique a donné les réactions suivantes : la *potasse* et l'*ammoniaque* y produisent un précipité qui se redissout dans un excès du réactif; l'*acide sulfurique* y produit un précipité qui ne se dissout pas dans un excès du même acide, mais qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré; l'*acide chlorhydrique* y fait naître un précipité soluble dans l'eau pure; l'*acide nitrique* donne un précipité soluble dans un grand excès d'acide, et qui en est précipité de nouveau par l'eau; le *cyanure jaune* donne un précipité blanc; le *cyanure rouge*, un précipité vert; le *bichromate potassique*, de même; l'*acétate plombique neutre* et le *chlorure ferrique* ne la précipitent pas, le *chlorure mercurique* faiblement, et le *chlorure platinique* y produit un précipité abondant.

Exposé sous l'eau à l'action du chlore jusqu'à saturation complète, il a donné naissance à une combinaison chlorée, qui, après les lavages convenables, renfermait 5,81 p. 100 de chlore sur 46,44 p. 100 de carbone et 5,96 p. 100 d'hydrogène, et dont M. *Tilanus* représente la composition par $C^{40}H^{62}N^{8}O^{17} + \ddot{G}l$.

Après avoir été conservée longtemps dans un flacon bouché, cette combinaison a répandu l'odeur de l'acide chloreux lorsqu'on a rouvert le flacon. Elle se dissolvait dans l'ammoniaque diluée en lui communiquant une couleur brune; l'acide acétique produisait un précipité abondant dans cette dissolution. Ce précipité a fourni à l'analyse 50,88 p. 100 de carbone et 6,42 p. 100 d'hydrogène.

En se fondant sur les analyses qu'il avait à sa disposition, il a établi le

tableau comparatif suivant sur les différences de composition qu'offrent la corne, les cheveux et la baleinine :

	CORNE.		CHEVEUX.		BALEININE.	
	At.	Cent.	At.	Cent.	At.	Cent.
Carbone. . .	80	51,2	53	50,12	106	51,91
Hydrogène. .	128	6,5	82	6,33	164	6,56
Nitrogène. .	22	16,0	16	17,52	28	15,88
Soufre. . .	2	3,2	2	4,99	3	3,87
Oxygène . .	28	22,1	17	21,03	34	21,78

CASTORÉUM. — M. *Muller* (1) a examiné du vieux castoréum de Sibérie qui était dur et avait toute l'apparence d'être véritable. Il renfermait 40,65 p. 100 de carbonate calcique, proportion qui est plus forte que celle que l'on avait trouvée généralement, et qu'il attribue à la perte d'eau par la dessiccation, qui doit naturellement augmenter la proportion des matières solides. M. *Muller* y a trouvé en outre 45,83 p. 100 de matières solubles, possédant une forte odeur de castoréum, 2,256 p. 100 de graisse extraite au moyen de l'éther, 1,8 p. 100 de matières solubles dans l'eau et 8,13 p. 100 de matières insolubles dans ces véhicules.

BÉZOARDS D'ACIDE LITHOFELLINIQUE. — M. *Th. Taylor* (2) a examiné des bézoards contenant de l'acide lithofellinique, qui, selon lui, se trouvent principalement dans l'estomac, et qui atteignent quelquefois une dimension considérable. Il cite entre autres en avoir vu un qui avait 10 pouces de circonférence. Il a cherché à prouver que les bézoards ne sont pas un produit de la bile de l'animal, mais qu'ils doivent leur origine à la nourriture de l'animal, et il compare l'acide lithofellinique avec l'acide pimarique de M. *Laurent*, comme ayant le plus de ressemblance avec ce dernier. Malgré cela, quelqu'un qui a étudié les produits de métamorphoses de la bile ne peut pas s'empêcher de reconnaître que l'acide lithofellinique en soit un produit de décomposition.

L'alcool laisse un résidu de 2 p. 100 environ, d'un corps mou, analogue au caoutchouc, mais qui n'est pas du caoutchouc, car il ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther (dyslysine?).

La dissolution alcoolique fournit une grande partie de l'acide lithofellinique à l'état cristallisé, et il reste une certaine quantité d'un corps résineux, qui, d'après ses données, a tellement d'analogie avec l'acide choloïdique, c'est-à-dire un mélange d'acide bilifellinique et d'acide bilicholinique, qu'on peut presque l'envisager comme tel. Comme preuve de l'exactitude de son opinion, il cite qu'il brûle avec flamme et sans répandre l'odeur de matières animales brûlées. Il est à regretter que M. *Taylor* se soit pro-

(1) Archiv der Pharm., XLVI, 149.
(2) Phil. Mag., XXVIII, 192.

posé de démontrer que *ces corps ne sont pas produits par la bile*, parce qu'en partant de cette idée il a négligé les preuves au moyen desquelles il aurait pu s'assurer réellement *si cela est vrai ou non*, quelques expériences comparatives exécutées avec attention auraient suffi pour décider facilement cette question. Il repousse le nom d'acide lithofellinique, et le remplace par *resino-bezoardic acid*.

VITELLINE DE L'ŒUF. — M. *v. Baumhauer* (1) a fait des recherches circonstanciées sur la vitelline, c'est-à-dire sur la matière albumineuse du jaune d'œuf, dont j'ai cité l'analyse de M. *Gobley* dans le Rapport précédent, p. 525. M. *Baumhauer* a préparé la vitelline en délayant des jaunes d'œufs dans de l'eau, de manière à faire une émulsion, filtrant pour séparer les membranes, coagulant par l'alcool, et lavant le précipité avec de l'alcool et ensuite avec de l'éther. Il a obtenu ainsi un corps blanc qui laissait après la combustion 4,6 p. 100 de cendres ne contenant point de carbonate calcique, et formées uniquement de $2\dot{C}a^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{C}a^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, comme la terre d'os ; elles ne contenaient pas plus d'acide phosphorique, ou seulement une quantité insignifiante de plus lorsque, avant la combustion, on oxydait le phosphore libre au moyen d'acide nitrique. Plusieurs analyses élémentaires par combustion s'accordaient, à de très petites différences près, avec le résultat suivant :

Carbone.	52,910
Hydrogène.	7,290
Nitrogène.	16,430
Phosphore.	0,765
Soufre	0,444
Oxygène.	28,131

Pour se procurer cette matière au plus haut degré de pureté possible, on l'a traitée par l'acide acétique, qui la dissolvait moins facilement que les combinaisons protéiques ; car, après avoir pris la consistance gélatineuse, elle a requis une ébullition de plusieurs heures pour se dissoudre entièrement. L'on a filtré la dissolution pour la séparer de la partie qui ne s'était pas dissoute, et on l'a précipitée par l'ammoniaque, qu'il n'était pas nécessaire d'ajouter en quantité suffisante pour neutraliser l'acide, ce que l'on a du reste évité. La vitelline était cependant entièrement précipitée, blanche et légèrement jaunâtre. Lorsque, par les lavages à l'eau, l'acide et le sel ammonique étaient complétement enlevés, l'eau de lavage qui traversait le filtre était trouble ; l'on a alors continué à laver avec de l'alcool, et à la fin avec de l'éther, puis on l'a séchée à 120°. Pour acquérir une plus grande certitude, on a analysé des produits obtenus dans quatre préparations différentes, qui ont tous donné des résultats analogues ;

(1) Sheik. Onderzoek., III, 272.

	Trouvé.			At.	Calculé.
Carbone. .	52,51	52,82	52,84	320	53,06
Hydrogène.	7,03	7,10	7,14	504	6,95
Nitrogène. .	15,63	15,43	15,36	80	15,66
Soufre. . .	0,47	0,34	0,44	1	0,44
Oxygène. .	24,36	24,31	24,22	108	23,89

Il répartit ce grand nombre d'atomes simples en supposant que 8 atomes de protoxyde de protéine s'y trouvent combinés avec 4 at. d'eau et 1 at. de soufre $= 8(C^{40}H^{62}N^{10}O^{13}) + 4\dot{H} + S$. Elle ne renfermait pas de phosphore. Quant à la composition rationnelle que nous venons de citer, il n'est guère probable qu'elle soit exacte. La détermination du soufre par la voie sèche conduira vraisemblablement à une plus grande proportion de soufre, et un examen plus approfondi pourrait bien conduire à y découvrir deux matières de même nature à l'état de mélange ou de combinaison, dont l'une contiendrait le soufre et l'autre les plus grands nombres d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. Dans une question aussi difficile que celle-là, l'on n'arrive pas aisément à des idées rationnelles exactes, et il est indubitable qu'avant d'y arriver d'une manière un peu certaine il y a encore plusieurs découvertes à faire qui doivent nécessairement précéder. En attendant, c'est toujours un grand avantage de posséder des analyses d'une exactitude irréprochable.

La vitelline séparée de la dissolution dans l'acide acétique jouit des propriétés suivantes : elle est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; mais elle entre facilement en suspension dans l'eau pure et traverse le filtre avec elle. Dans l'acide acétique elle gonfle, devient gélatineuse et elle se dissout ensuite en ajoutant de l'eau et chauffant. Elle se dissout avec le concours de la chaleur dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique dilués. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et est troublée par l'eau. Elle se dissout aussi dans l'acide nitrique concentré; la dissolution est jaune, elle devient orange sous l'influence de la chaleur et encore plus foncée quand on la sature par l'ammoniaque.

La dissolution dans l'acide acétique n'est pas précipitée par l'alcool, ni par l'acide tannique, l'acide phosphorique, le sulfate ferrique, l'alun, le sulfate stanneux, le chlorure stanneux, le sulfate cuivrique, le chlorure mercurique ni le nitrate argentique. En revanche elle est précipitée par l'hydrate potassique, mais le précipité se redissout dans un excès de potasse; par l'ammoniaque sans que le précipité se redissolve sensiblement dans un excès; par le cyanure jaune et le cyanure rouge qui donnent des précipités jaunes.

Les acides minéraux la précipitent, mais redissolvent le précipité quand

on en ajoute un excès. Le sous-acétate plombique donne un précipité abondant et l'acétate plombique neutre un précipité très faible. Le bichromate potassique et le chlorure platinique donnent des précipités jaunes. Le nitrate mercurique produit un précipité blanc. Le chlore gazeux en précipite des flocons blancs qui s'agglutinent sous l'influence de l'ébullition et qui se dissolvent difficilement dans l'ammoniaque.

Ces réactions présentent beaucoup d'analogie avec celles de la protéine, mais elles s'accordent encore mieux avec celles de la bi-oxyprotéine.

M. *Kodweiss* (1) a cherché à prouver que l'huile d'œuf renferme du stéarate lipylique qui n'avait pas été signalé par M. *Gobley* parmi les éléments de cette huile.

SUCRE DE LAIT DANS LES ŒUFS DE POULE. — M. *Winckler* (2) a examiné deux œufs de poule dans lesquels le blanc après la cuisson était remarquablement mince, ce qui arrive quelquefois dans de vieux œufs. Ces deux blancs se sont complétement coagulés ; après cela ils ont été hachés et extraits avec de l'eau qui a fourni après l'évaporation 8 grains de sucre de lait.

INCUBATION. — MM. *Prevost* et *Morin* (3) ont fait des recherches tres intéressantes sur les modifications qui s'effectuent dans les œufs pendant l'incubation ; mais les résultats sont trop complétement physiologiques pour que je ne doive pas me borner à renvoyer pour les détails au mémoire original.

XANTHINE, GUANINE. — Dans le Rapport précédent, p. 528, j'ai mentionné les expériences de M. *Unger* sur la xanthine qu'il avait extraite du guano. Il a répété ses expériences (4) et a été conduit à envisager cette matière comme une base organique à laquelle il a donné le nom de *guanine*. Il a, du reste, confirmé les faits que nous avons cités ailleurs.

La guanine est composée de $C^{10}H^{10}N^{10}O^2$ (5) $= NH^3 + C^{10}H^4N^8O^2 =$ *gu* Ak. Elle se distingue par la grande proportion de nitrogène dans la copule, qui est encore plus considerable que dans la théine et dans la théobromine. Les sels de la guanine partage avec ceux de ces dernières la propriété de se décomposer facilement sous l'influence de l'eau, de déposer la base et de laisser un sel acide en dissolution.

ACIDE GUANIQUE. — M. *Unger* (6) a trouvé en outre qu'un mélange de chlorate potassique et d'acide chlorhydrique convertit la guanine en un

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 261.

(2) Buchner's Rep. Z. R., XLII, 46.

(3) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 249, 321.

(4) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 58.

(5) Dans le Rapport précédent, on trouve C^4, qui est une erreur de plume ou d'impression. Les nombres de la composition centésimale sont exacts.

(6) Ann. der Chem. und Pharm., LIX, 69.

acide, qu'il a considéré comme un degré d'oxydation supérieur du radical de l'acide lithique et qu'il a désigné, pour cette raison, par *acide hyperurique;* nous l'appellerons plutôt *acide guanique*, attendu qu'il n'est point prouvé qu'il soit réellement un oxyde supérieur du même corps qui se trouve combiné à l'oxygène dans l'acide lithique. Isomère et identique sont deux choses fort différentes.

Pour préparer cet acide on mélange intimement 3 p. de guanine avec 5 p. de chlorate potassique, puis on ajoute 25 p. d'eau et ensuite 30 p. d'acide chlorhydrique. Il se forme d'abord du chlorure guaninammonique, en vertu duquel toute la masse se solidifie; mais il se redissout ensuite peu à peu avec dégagement d'acide chloreux, tandis que le mélange doit être maintenu à une température de 25°. L'acide guanique se dépose pendant vingt-quatre heures sous la forme de cristaux rouges. On redissout ces cristaux dans de l'ammoniaque mélangée avec une grande quantité d'eau bouillante, puis on ajoute du nitrate argentique, et pendant que la liqueur est encore chaude on sursature l'ammoniaque avec de l'acide nitrique et l'on filtre. La matière colorante reste avec l'oxyde argentique sur le filtre, et l'acide cristallise à l'état incolore pendant le refroidissement. On obtient environ 8 p. 100 d'acide guanique à l'égard de la guanine employée.

L'acide guanique cristallise en prismes rhomboïdaux courts, quelquefois pennés, brillants, incolores, inodores, insipides et qui se décomposent par la distillation sèche en produisant une quantité notable d'acide cyanique hydraté et en laissant un résidu de charbon réfractaire. Il rougit le papier de tournesol; il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'ammoniaque et dans les alcalis fixes.

M. *Unger* a obtenu par l'analyse 31,32 p. 100 de carbone et 2,60 p. 100 d'hydrogène, et par la combustion avec l'oxyde cuivrique un mélange d'acide carbonique et de gaz nitrogène dans le Rapport de 10 : 4. En se fondant sur ces résultats il a calculé la formule $C^{10}H^{8}N^{8}O^{7} + 2\dot{H}$, qui correspond à 2 at. du radical de l'oxyde lithique, combinés avec 7 at. d'oxygène $= 2 (C^{5}H^{4}N^{4}) + 7O$.

L'acide guanique est un acide faible; il se dépose à l'état cristallisé pendant l'évaporation de sa dissolution dans l'ammoniaque. Les sels barytique et calcique sont solubles dans l'eau. Le sel argentique est un précipité blanc, qui ne noircit pas au soleil, mais que l'on n'obtient pas aisément deux fois au même degré de saturation.

PRÉPARATION DE L'ACIDE LITHIQUE AU MOYEN DU GUANO. — M. *Bensch* (2) a indiqué la méthode suivante pour purifier l'acide lithique contenu dans le guano. On fait bouillir le guano pendant plusieurs

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVIII, 206.

heures avec de la potasse du commerce et de la chaux éteinte, après le refroidissement on passe la liqueur à travers une chausse, on l'évapore, en agitant, jusqu'à consistance de bouillie, on laisse refroidir et l'on exprime la masse dans une toile. Cela posé, on délaye dans de l'eau le résidu exprimé et on le sursature d'acide chlorhydrique. L'acide lithique ne se dissout pas, mais il est coloré; on le lave avec de l'eau, on le dissout dans de l'hydrate potassique, on ramène la dissolution par l'ébullition à avoir la consistance d'une bouillie qu'on exprime, puis on fait bouillir le résidu dans le double de son volume d'eau en agitant continuellement; on exprime la masse de nouveau et l'on répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le lithate potassique après avoir été dissous dans de la potasse et précipité par l'acide chlorhydrique produise de l'acide lithique incolore. On réunit ensuite toutes les eaux-mères qui se sont écoulées par la pression des résidus, on les ramène par l'ébullition à consistance de bouillie et on les traite de la même manière. Le guano ne fournit cependant par ce procédé que 2 1/4 p. 100 d'acide lithique.

HUILE DE FOIE DE MORUE. — M. *Boudard* (1) a indiqué comme une réaction propre à reconnaître l'huile de foie de morue (*oleum jecoris aselli*) non falsifiée, d'y verser de l'acide nitrique fumant pur. Chaque goutte de ce dernier, si l'huile est pure, s'entoure d'une auréole rouge qui passe bientôt au rose. Cette coloration ne se manifeste pas quand l'huile en question est falsifiée par d'autres huiles de poissons. Cette couleur est due sans aucun doute à un produit de l'action de l'acide nitrique sur la matière colorante de la bile que M. *de Jongh* a signalée dans cette huile. M. *Chevallier* a cependant fait observer à cette occasion que l'huile qu'on avait extraite au moyen de l'éther d'un foie de morue frais, n'a pas produit cette réaction. Cette expérience prouve seulement que la matière qui devient rouge en présence de l'acide nitrique ne se trouve pas dans l'huile qu'on extrait au moyen de l'éther, procédé qui n'est, du reste, pas celui qu'on emploie dans la préparation de cette huile.

ACIDE LITHIQUE DANS DES EXCRÉMENTS D'INSECTES. — M. *J. Davy* (2) a trouvé de l'acide lithique dans les excréments d'un grand nombre d'insectes qu'il a examinés. Ces insectes appartenaient à des classes très variées. En revanche, dans les excréments des araignées il n'a point trouvé d'acide lithique, mais à sa place une matière qui avait tous les caractères de l'oxyde xanthique.

NOUVELLE MATIÈRE DANS LA COCHENILLE. — M. *Warren de la Rue* (3) a trouvé une nouvelle matière cristallisable dans la cochenille. Voici comme on l'obtient : après avoir séparé la matière colorante d'une infu-

(1) Journ. de Chim. méd., 3e série. II, p. 695.
(2) Edinb. new Phil. Journ., XL, 231, 335.
(3) Phil. Mag., XXIX, 145.

sion de cochenille, on évapore l'eau-mère jusqu'à consistance de sirop; pendant cette opération elle dépose des grains blancs crayeux, que l'on recueille ensuite sur un filtre que l'on maintient chaud, et quand la liqueur s'est écoulée on les lave avec de l'eau froide. Après cela on les fait bouillir dans de l'eau avec du charbon animal, puis on les soumet à une nouvelle cristallisation. Si la liqueur est suffisamment concentrée elle se prend en masse formée de cristaux aciculaires, qui, après que la liqueur s'est égouttée, se tassent et présentent une masse analogue à du papier et qui a un éclat soyeux. M. *Warren de la Rue* a comparé cette matière au corps cristallisable que M. *Liebig* a obtenu en traitant la caséine par la potasse (p. 381), mais la composition en est représentée par $C^{18}H^{22}N^{2}O^{6}$. Malgré la différence de composition les propriétés physiques sont absolument les mêmes.

Elle est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude. Elle se dissout dans l'ammoniaque et s'en dépose à l'état cristallisé sans contenir d'ammoniaque. Elle est aussi soluble dans les acides. La cochenille n'en renferme que 1/3 p. 100.

FALSIFICATION DE LA COCHENILLE. — M. *Guibourt* (1) a montré qu'il se trouve dans le commerce de la cochenille falsifiée. Il paraîtrait que lorsque la matière colorante en a été extraite pour l'employer, on plonge le résidu dans une teinture concentrée de bois de campêche, et qu'après en avoir retiré les squelettes et les avoir à moitié séchés on les secoue avec du talc pulvérisé, pour leur donner cet enduit blanc qu'ils ont ordinairement.

LIMACES. — M. *Braconnot* (2) a fait une recherche sur les limaces. Il a examiné en premier lieu le mucilage dont elles sont recouvertes. Ce mucilage ressemble sous certain rapport à celui de la trachée-artère qui a été étudié par M. *Scherer*, p. 382, mais il offre cependant des différences bien caractérisées. Il a une réaction alcaline et se dissout par l'agitation dans beaucoup d'eau en produisant une liqueur visqueuse. La dissolution ne se coagule pas par la chaleur, mais elle est précipitée par les acides, l'infusion de noix de galles et les sels métalliques. Après avoir été desséchée à une douce chaleur, il reprend au contact de l'eau d'abord sa nature mucilagineuse et transparente, puis il se dissout lorsqu'on rajoute de l'eau; mais il perd cette propriété s'il a été exposé à 100°. Il laisse beaucoup de cendres, contenant du carbonate calcique et du carbonate sulfate et chlorure potassique; les produits de la distillation sèche renferment de l'ammoniaque. Il se dissout en plus grande quantité dans les alcalis et l'eau de chaux que dans l'eau pure. Ces dissolutions s'altèrent

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., IX, 109.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XVI, 313.

assez vite à l'air, de telle façon que les acides ne les précipitent plus et qu'après l'évaporation il ne reprend plus sa consistance mucilagineuse. Une dissolution dans très peu d'eau, formant une masse épaisse, qu'on a exposée pendant trois jours à l'air, est devenue très fluide et se coagulait par l'ébullition en produisant une masse tout à fait semblable au blanc d'œuf.

Les limaces qu'on plonge dans une eau très faiblement alcaline, meurent rapidement, deviennent transparentes, de manière à laisser voir toute l'organisation intérieure de l'animal qui présente d'innombrables petits muscles blancs, et au bout de peu de temps tout l'animal est converti en ce même mucilage incolore et transparent qu'il exsude à sa surface. Cette transformation s'opère plus vite sous l'influence de l'ébullition dans de l'eau alcalinisée. Quand on fait bouillir les limaces dans de l'eau pure leur corps se contracte et ne se dissout pas.

Limacine. — Quand on évapore à siccité au bain-marie l'eau dans laquelle on a fait bouillir des limaces, et quand on reprend le résidu par de petites quantités d'eau à la fois, pour dissoudre les matières solubles dans l'eau, il reste finalement un résidu formé d'un mélange de mucilage avec une nouvelle matière animale que M. *Braconnot* a appelée *limacine*. Pour la séparer on fait bouillir le résidu dans de l'eau pour la dissoudre et l'on filtre dans un entonnoir entouré d'eau bouillante et que l'on couvre, parce que la filtration est très lente. La limacine se dépose pendant le refroidissement sous la forme d'une masse blanche, qui après la dessiccation est terreuse et se réduit en poudre entre les doigts. On la redissout encore une fois dans une petite quantité d'eau bouillante d'où elle se dépose pendant le refroidissement en flocons blancs. L'eau-mère en fournit encore un peu par l'évaporation, mais moins pure bien qu'elle soit terreuse. La limacine est parfaitement neutre, un peu soluble dans l'eau froide, et soluble dans l'alcool bouillant qui la laisse à l'état terreux après l'évaporation. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique sans bleuir, et peut en être séparée par l'évaporation. L'eau qui renferme une petite quantité d'alcali et l'eau de chaux même, la dissolvent très facilement; elle en est précipitée par les acides, dont un excès redissout le précipité. Quand on fait bouillir la dissolution alcaline dans un vase d'argent, ce dernier ne noircit pas. La dissolution aqueuse est précipitée par l'acide tannique, l'acétate manganeux, le sulfate ferrique, l'acétate plombique, le sulfate cuivrique et le chlorure mercurique; mais l'oxalate ammonique ne la trouble pas. Soumise à la distillation sèche elle produit de l'ammoniaque, et à l'état humide elle se putréfie comme d'autres matières animales.

M. *Braconnot* a analysé des limaces et a trouvé qu'elles renfermaient :

Mucilage particulier aux limaces.	8,33
Matières insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau.	1,18
Limacine, une quantité indéterminée.	—
Matières solubles dans l'alcool et dans l'eau. . . .	0,77
Graisse verte, huile liquide.	0,15
Sel potassique d'un acide organique, indéterminé. .	—
Carbonate potassique.	0,02
Chlorure potassique et sodique.	0,18
Sulfate potassique.	0,11
Carbonate calcique.	2,64
Phosphate calcique.	0,67
Magnésie.	0,23
Phosphate ferrique.	0,05
Oxyde manganique.	0,01
Acide silicique.	0,01
Eau.	84,60
	98,95

Cellulose végétale dans des mollusques. — M. *Schmidt*, dans un travail sur les tissus des mollusques que nous nous sommes borné à citer dans le Rapport précédent, p. 523, parce que les résultats étaient trop purement physiologiques, avait démontré un fait très important au point de vue physiologique, savoir que, parmi les classes inférieures du règne animal, il s'en trouve plusieurs qui offrent un tissu cellulaire ne contenant pas de nitrogène et qui est identique avec le tissu cellulaire végétal.

L'exactitude de ce fait inattendu a été constatée par MM. *Lœwig* et *Kölliker*, qui sont arrivés, par l'analyse de ce tissu, à la composition suivante :

	M. Schmidt.	MM. Lœwig et Kœlliker.	
Carbone. . .	46,19	43,40	43,20
Hydrogène. .	6,63	5,68	6,16
Oxygène. . .	47,18	51,32	50,64

Les deux dernières analyses s'accordent mieux avec la composition du tissu cellulaire végétal que celle de M. *Schmidt*.

Bien que MM. *Lœwig* et *Kölliker* aient fait observer que cette découverte était due à M. *Schmidt*, ce dernier (1) a trouvé fort mauvais qu'on ait jugé nécessaire de confirmer ses données, lui qui a étudié la physiologie chez M. *Wagner* et la chimie dans le laboratoire de Giessen.

Il paraîtrait cependant, dans le cas où les analyses de MM. *Loewig* et *Kœlliker* seraient les plus exactes, ce qui doit être, si le tissu cellulaire animal en question est réellement identique avec le tissu cellulaire végétal,

(1) Journ. für pr. Chemie XXXVIII, 433.

que les expériences de M. *Schmidt* sont susceptibles de quelque rectification.

CORAUX. — M. *Silliman* jun. (1) a fait des recherches circonstanciées sur la composition des coraux. Le résultat principal est qu'ils renferment une matière organique servant de lien, qui s'élève à 3 à 5 p. 100, et que dans les madrépores elle s'élève à 5 à 6 1/2 p. 100. Les autres éléments sont du carbonate calcique pouvant contenir 1/4 à 2 p. 100 de phosphates et de fluorures terreux à l'égard du poids du corail. Ces derniers ont été précipités, soit par l'eau de chaux, soit par l'ammoniaque caustique, et ont été analysés. Le grand nombre d'analyses qui ont été faites ont montré que ces corps ne s'y trouvent pas mélangés en proportions constantes. Je citerai ici, comme exemple, l'une de ces analyses :

Acide silicique.	22,00
Chaux.	13,03
Magnésie.	7,66
Fluorure calcique.	7,83
Fluorure magnésique.	12.48
Phosphate calcique.	2,70
Alumine, ferrifère.	16,00
Oxyde ferrique.	18,30

Il est donc évident qu'ils doivent aussi renfermer des silicates basiques doubles de chaux, de magnésie et d'alumine. La matière organique contenait une graisse rance, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Quant au lien organique lui-même, il n'a pas été examiné.

PRODUITS MORBIDES. — M. *Millon* (2) a montré, par des expériences sur des chiens, qu'après l'emploi de remèdes antimoniés l'antimoine persiste très longtemps encore dans le corps. Un chien qu'on a examiné six semaines après avoir cessé de lui faire prendre une composition antimoniée, avait conservé dans le corps une quantité considérable d'antimoine, qui se retrouvait principalement dans le foie, dans la graisse et dans les os.

GOITRE. — M. *Osswald* (3) a analysé la matière contenue dans le goître d'une femme de trente ans. Il y a trouvé :

Cholestérine.	40,0
Graisse, soluble dans l'éther.	30,0
Albumine et fibrine.	28,0
Phosphate calcique neutre.	0,5
	98,5

(1) Edinb. new Phil. Journ., XL, 243.
(2) Revue scientif. et indust., XXVI, 36.
(3) Archiv der Pharm., XLVI, 263.

Carie des os. — M. *de Bibra* (1) a fait un travail intéressant sur la carie des os. Il résulte de ses expériences que la partie cariée est soluble et est entraînée, mais que la partie qui reste conserve ses caractères, et que la composition du cartilage des os n'est nullement altérée. Le sous-phosphate des os est entraîné en plus grande proportion que le cartilage; il s'accumule plus de graisse dans les os attaqués par la carie que dans les os sains.

M. *Schulze* (2) a analysé une esquille d'os qui s'était séparée dans une nécrose, et a confirmé les résultats que nous venons de mentionner.

Calculs salivaires. — M. *Schulze* (3) a analysé en outre des calculs salivaires de bœuf et de cheval. Le calcul n° 1 s'était formé dans le *ductus stenonianus* d'un cheval; le n° 2, dans le même conduit d'un bœuf, et le n° 3, dans le *ductus Wirsungianus* d'un bœuf :

	1.	2.	3
Carbonate calcique. .	83,519	83,197	91,65
Phosphate calcique. .	7,972	5,840	—
Carbonate magnésique.	1,243	4,406	4,15
Matière organique. . .	6,164	2,248	3,00
Eau.	1,102	4,309	1,20

Calculs urinaires. — M. *Bley* (4) a analysé un calcul urinaire d'une femme, qui contenait :

Alumine.	10,00
Graisse.	5,00
Cabonate calcique.	25,00
Carbonate magnésique.	20,74
Oxalate calcique.	15,00
Urate sodique.	2,50
Oxyde ferrique et trace d'oxyde manganique.	15,00
Mucilage de la vessie et perte. . . .	6,76

M. *Schaffner* (5) a analysé un calcul de vessie d'un homme qui renfermait de la cystine. Voici le résultat de l'analyse :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LVII, 356.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIX, 25.
(3) Ibid., p. 29.
(4) Archiv. der Pharm., XLVII, 171.
(5) Jahrb. für pr. Pharm., XII, 158.

Cystine.	9,90
Acide lithique.	71,03
Lithate ammonique.	11,14
Phosphate calcique.	1,86
Phosphate magnésico-ammonique. . .	3,80
Graisse	1,90
Eau.	0,91
	100,54

M. *Landerer* (1) a analysé un calcul urinaire d'un pélican, qu'il a trouvé composé de :

Acide lithique, contenant de l'ammoniaque.	81
Sous-phosphate calcique (terre d'os). .	3
Carbonate calcique.	8
Graisse jaune	2
Extraits alcoolique et aqueux	2
Chlorures.	4

L'acide lithique libre ne se trouve pas, en général, en présence de carbonate calcique. Il est probable que cet acide lithique était du bilithate ammonique.

DÉCOUVRIR DE PETITES QUANTITÉS DE SUCRE DANS L'URINE. — M. *van den Broek* (2) a fait des expériences sur les méthodes qui ont été indiquées pour découvrir la présence du sucre dans l'urine, et a trouvé qu'elles sont toutes insuffisantes lorsqu'il s'agit de petites quantités seulement, attendu que l'urine renferme d'autres éléments qui occasionnent les mêmes réactions que le sucre.

La méthode de M. *Trommer*, par la réduction de l'hydrate cuivrique en oxyde cuivreux, produit de l'oxyde cuivreux jaune avec de l'urine exempte de sucre après une ébullition d'un quart d'heure.

Celle de M. *Runge*, par l'évaporation avec de l'acide sulfurique, a donné avec de l'urine à l'état normal une coloration tout aussi brune que si elle avait renfermé un peu de sucre. L'urine exempte de sucre a produit par la fermentation un dégagement incontestable d'acide carbonique, Ce dégagement a pu être dû au ferment lui-même ; mais comment distinguer l'acide carbonique dû à cette cause de celui qui serait engendré par une petite quantité de sucre ?

La méthode de MM. *Moore* et *Hiller*, qui consiste à faire bouillir l'extrait alcoolique de l'urine avec une dissolution de potasse, n'a pas donné avec de l'urine exempte de sucre une coloration aussi brune qu'avec

(1) Buchner's Rep. Z. R. XLII, 53.

(2) Scheik. Onderzoek., III, 492, et Journ. für pr. Chem., XXXIX, 359.

celle qui renfermait un peu de sucre ; mais quant à l'odeur que répand le sirop lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique, on n'a pas pu remarquer une différence dans les deux cas.

La méthode de M. *Pettenkofer*, qui consiste à produire une couleur bleue ou violette en mélangeant l'urine avec de l'acide sulfurique et de la bile, a donné la même coloration avec un extrait alcoolique d'urine exempt de sucre.

Il résulte de tout cela que nous ne possédons pas encore un réactif sûr pour découvrir de petites quantités de sucre dans l'urine.

CONSERVATION DES MATIÈRES ANIMALES. — Dans les salles de dissection de Paris, on prépare les cadavres, pour les étudiants, en injectant dans les artères une dissolution de sulfite sodique. Ce sel a, en effet, la propriété de conserver le cadavre longtemps, mais il n'empêche pas la putréfaction des parties mises à découvert par le scalpel, si la dissection se prolonge. M. *Sucquet* (1) a obvié à cet inconvénient en humectant le sujet en dissection avec du chlorure zincique, qui est un sel déliquescent. Si la putréfaction a commencé, elle s'arrête immédiatement.

M. *Cottereau* (2) a recommandé de plonger les animaux qui doivent être conservés comme préparations anatomiques, dans une dissolution de sucre concentrée et saturée de chaux. Cette méthode doit cependant offrir l'inconvénient que le carbonate calcique particulier qui se forme à la longue dans une dissolution semblable, se dépose à l'état cristallisé sur le sujet.

(1) Revue scientif. et indust., xxv, 280.
(2) Journ. de Chim. méd., 3e sér., II, 593.

FIN.



